

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

«На правах рукопису»
УДК 676.166.6+676.2

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Гомеля М.Д.

«__» _____ 2019 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**тему: «Одержання та властивості наноцелюлози із стебел *Miscanthus x.
giganteus*»**

Виконала:

студентка II курсу, групи ЛЦ-81мп
Васильєва О.А.

Керівник:

Кандидат хімічних наук, професор
Барбаш В.А.

Рецензент:

Кандидат технічних наук, професор кафедри МАХНВ
Марчевський В.М.

Рецензент:

Кандидат технічних наук, доцент,
Дейкун І.М.

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент(-ка) _____

Київ – 2019 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 161 **Хімічні технології та інженерії** (хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Гомеля М.Д.

«__» _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Васильєвій Олесі Андріївні

1. Тема дисертації «Одержання та властивості наноцелюлози із стебел *Miscanthus x. giganteus*», науковий керівник дисертації Барбаш В. А., кандидат хімічних наук, професор, затверджені наказом по університету від 01.11. 2019 р. №_979-с.
2. Термін подання студентом дисертації 09.12.2019 р.
3. Об'єкт дослідження – процеси одержання із стебел міскантусу органосольвентної целюлози, наноцелюлози та мішкового паперу з її використанням.
4. Предмет дослідження – технологічні параметри процесу одержання целюлози і наноцелюлози із стебел міскантусу та використання наноцелюлози у виробництві мішкового паперу.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити – дослідити хімічний склад волокон міскантусу; розробити технологію одержання целюлози органосольвентною делігніфікацією із стебел міскантусу; дослідити процес гідролізу органосольвентної целюлози для одержання наноцелюлози; дослідити вплив наноцелюлози на показники міцності мішкового паперу.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу – графік залежності вмісту лігніну від тривалості варіння органосольвентної целюлози

з міскантусу до та після лужної обробки, графіки залежності показників якості наноцелюлозних плівок від технологічних умов процесу гідролізу, електронні фотографії структури поверхні целюлози та отриманих плівок, графіки залежності фізико-механічних показників від кількості нанесення наноцелюлози на поверхню мішкового паперу.

7. Орієнтовний перелік публікацій –

1. Васильєва О.А., Барбаш В.А., Ященко О.В., Зеленчук Т.В. Одержання наноцелюлози із стебел міскантусу // Збірник тез доповідей XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (17 жовтня 2018, Київ). – С. 135-136.
2. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. A. Vasylieva Preparation, Properties and Application of Miscanthus Nanocellulose as Coating Layer, 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 2019, pp. 1-9.
3. Barbash, V. A., Yashchenko, O. V., & Vasylieva, O. A. Preparation and Properties of Nanocellulose from Miscanthus x giganteus. Journal of Nanomaterials, 2019, pp. 1-8.

8. Дата видача завдання 02 вересня 2019 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Підготовка літературного огляду з теми дисертації	02.09.19-15.09.19	
2	Підготовка сировини для отримання целюлози	16.09.19-22.09.19	
3	Отримання целюлози з ВНФ органосольвентним способом	23.09.19-29.09.19	
4	Попередня лужна обробка сировини	30.09.19-06.10.19	
5	Проведення гідролізу органосольвентної целюлози та	7.10.19-22.10.19	

	промивання наноцелюлозних дисперсій		
6	Ультразвукова обробка наноцелюлозної дисперсій	23.10.19-31.10.19	
7	Визначення фізико-механічних показників отриманих наноцелюлозних плівок	01.11.19-10.11.19	
8	Використання наноцелюлози у виробництві паперу та визначення їх фізико-хімічних показників	11.11.19-24.11.19	
9	Оформлення магістерської дисертації, Підготовка презентації	25.11.19-06.12.19	

Студентка

Васильєва О.А.

Науковий керівник дисертації

Барбаш В.А.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 94 стор., 13 рис., 22 табл., 65 першоджерел.

Актуальність теми: В останні роки зростає інтерес до розвитку виробництва біорозкладаних матеріалів на основі щорічно відновлюваної рослинної сировини, які здатні замінити речовини, виготовлені з вичерпних природних ресурсів - нафти, газу, вугілля. Розвиток технологій перероблення відновлюваних рослинних джерел сировини сприяє сталому розвитку суспільства, вирішенню екологічних та економічних проблем у виробництві товарів народного споживання. Продукти перероблення поновлюваних рослинних матеріалів широко застосовуються в різних галузях промисловості, зокрема у паперовій промисловості як зміцнююча добавка для покращення показників паперу і картону за рахунок використання наноцелюлози.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Деякі результати досліджень отримано в процесі виконання держбюджетної науково-дослідної роботи № 2002-п «Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксицелюлози із вітчизняної рослинної сировини» (номер держреєстрації 0117 U 004265).

Мета і задачі дослідження. Метою магістерської дисертації є одержання целюлози із стебел *Miscanthus x. giganteus* екологічно безпечними способами делігніфікації, розробка технології отримання наноцелюлози із органосольвентної целюлози стебел міскантусу та застосування наноцелюлози у виробництві мішкового паперу.

Для досягнення вказаної мети було поставлено наступні задачі:

1. Провести аналітичний огляд літератури основних характеристик наноцелюлози, способів її виготовлення та галузей її використання.

2. Одержати целюлозу із волокон міскантусу органосольвентним способом з використанням оцтової кислоти і пероксиду водню та дослідити її показники якості.

3. Проаналізувати вплив тривалості лужної обробки на показники волокнистого напівфабрикату.

4. Дослідити вплив умов гідролізу сульфатною кислотою на показники якості наноцелюлози.

5. Дослідити вплив тривалості ультразвукової обробки на показники якості наноцелюлози з міскантусу.

6. Виготовити та дослідити зразки мішкового паперу з використанням поверхневої обробки наноцелюлозою з міскантусу.

Об'єкт дослідження – процеси одержання із стебел *Miscanthus x. giganteus* органосольвентної целюлози, наноцелюлози та мішкового паперу з її використанням.

Предмет дослідження – технологічні параметри процесу одержання целюлози і наноцелюлози із стебел *Miscanthus x. giganteus* та використання цієї наноцелюлози у виробництві мішкового паперу.

Методи дослідження: для визначення хімічного складу рослинної сировини, показників якості волокон *Miscanthus x. giganteus* і целюлози використовували хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методи аналізу. Для дослідження показників наноцелюлози використовували методи скануючої електронної та атомної силової мікроскопії, метод рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу. Для визначення показників міцності отриманого паперу використовували стандартні методики.

Наукова новизна одержаних результатів. Одержано целюлозу із стебел *Miscanthus x. giganteus* органосольвентним способом з використанням розчину оцтової кислоти і пероксиду водню та досліджено вплив параметрів процесу делігніфікації на показники якості отриманої целюлози. Встановлено залежність зміни показників якості целюлози від температури та тривалості її

обробки розчином гідроксиду натрію. Проведено гідроліз органосольвентної целюлози із стебел міскантусу сульфатною кислотою та ультразвукову обробку наноцелюлози. Досліджено вплив зміни тривалості ультразвукової обробки на прозорість наноцелюлозних плівок. Визначено фізико-хімічні характеристики целюлозних наноплівки. Досліджено процес поверхневої обробки суспензією наноцелюлози із стебел *Miscanthus x. giganteus* лабораторних зразків мішкового паперу із целюлози і макулатури та визначено фізико-механічні показники отриманого паперу.

Практичне значення одержаних результатів. Показана можливість використання стебел *Miscanthus x. giganteus* як сировини для одержання целюлози, придатної для виробництва наноцелюлози, та використання її для виробництва одного із масових видів паперу – мішкового паперу.

Апробація результатів дисертації.

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 3 друкованих праць, у тому числі 1 стаття у популярному науковому виданні (Васильєва О.А., Барбаш В.А., Ященко О.В., Зеленчук Т.В. Одержання наноцелюлози із стебел міскантусу // Збірник тез доповідей XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (17 жовтня 2018, Київ). – С. 135-136.; Barbash, V. A., Yashchenko, O. V., & Vasylieva, O. A. Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. Journal of Nanomaterials, 2019, pp. 1-8.; V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. A. Vasylieva Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer, 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 2019, pp. 1-9.

СТЕБЛО МІСКАНТУСУ, ОРГАНΟΣОЛЬВЕНТНЕ ВАРІННЯ, ЛУЖНА
ОБРОБКА, ВИХІД, ГІДРОЛІЗ, УЛЬТРАЗВУКОВА ОБРОБКА,
НАНОЦЕЛЮЛОЗА, МІШКОВИЙ ПАПІР

SUMMARY

Master's dissertation: p.94, tabl. 22, fig. 13.

Relevance of the theme: In recent years, there has been growing interest in the development of biodegradable materials based on annually renewable plant materials that can replace substances made from irreplaceable natural resources-oil, gas, coal. The development of technologies for processing renewable plant sources significantly contributes to sustainable development of society, the solution of environmental and economic problems in the production of consumer goods. Products of processing of renewable plant materials are widely used in various industries, in particular in the paper industry as a strengthening additive to improve the performance of paper and cardboard through the use of nanocellulose.

Relationship with scientific programs, plans, themes. Some results of researches are received in the course of performance of the state budgetary research work No. 2002-p "Development of ecologically cleaner technologies of reception of composite materials on the basis of nanocellulose, microcrystalline and oxycellulose from domestic vegetable raw materials" (number of the state registration 0117 U 004265).

The purpose and tasks of the study. The purpose of the master's thesis is to obtain cellulose from the stems of *Miscanthus x. giganteus* environmentally safe methods of delignification, the development of technology for obtaining nanocellulose from organosolvent cellulose stems of miscanthus and the use of nanocellulose in the production of bag paper.

To achieve this goal, the following tasks were set:

1. To conduct an analytical review of the literature of the main characteristics of nanocellulose, methods of its manufacture and industries.
2. To obtain cellulose from miscanthus fibers by organosolvent method using acetic acid and hydrogen peroxide and to investigate its quality indicators.
3. To analyze the effect of the duration of alkaline treatment on the performance of fibrous semi-finished product.

4. To investigate the influence of sulfuric acid hydrolysis conditions on the quality indicators of nanocellulose.

5. To investigate the effect of the duration of ultrasonic treatment on the quality indicators of nanocellulose from miscanthus.

6. To make and investigate samples of bag paper using surface treatment with nanocellulose from miscanthus.

The object of research is the processes of obtaining organosolvent cellulose, nanocellulose and paper from the stems of *Miscanthus x. giganteus* with its use.

The subject of the study is the technological parameters of the process of obtaining cellulose and nanocellulose from the stems of *Miscanthus x. giganteus* and the use of this nanocellulose.

Research methods: chemical, physico-chemical and physico-mechanical analysis methods were used to determine the chemical composition of plant raw materials, quality indicators of *Miscanthus x. giganteus* fibers and cellulose. Methods of scanning electron and atomic force microscopy, x-ray diffraction, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis were used to study the parameters of nanocellulose. Standard methods were used to determine the strength of the resulting paper.

The scientific novelty of the obtained results. Cellulose was obtained from the stems of *Miscanthus x. giganteus* by an organosolvent method using a solution of acetic acid and hydrogen peroxide and the influence of the parameters of the delignification process on the quality indicators of the obtained cellulose was studied. The dependence of changes in the quality of cellulose on the temperature and duration of its treatment with sodium hydroxide solution was established. Hydrolysis of organosolvent cellulose from miscanthus stems with sulphate acid and ultrasonic treatment of nanocellulose was carried out. The effect of changing the duration of ultrasonic treatment on the transparency of nanocellulose films was investigated. Physical and chemical characteristics of cellulose nanofilms are determined. The process of surface treatment with a suspension of nanocellulose from the stems of *Miscanthus x. giganteus* of laboratory samples of bag paper from

cellulose and waste paper was investigated and physical and mechanical parameters of the resulting paper were determined.

Practical significance of the results. The possibility of using the stems of *Miscanthus x. giganteus* as a raw material for the production of cellulose suitable for the production of nanocellulose and its use for the production of mass types of paper and cardboard is shown.

Approbation of the results of the dissertation. Publications as a result of the dissertation, 3 published works, including 1 article in a popular scientific publication, published. (Васильєва О.А , Барбаш В.А., Ященко О.В., Зеленчук Т.В. Одержання наноцелюлози із стебел міскантусу // Збірник тез доповідей XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (17 жовтня 2018, Київ). – С. 135-136.; Barbash, V. A., Yashchenko, O. V., & Vasylieva, O. A. Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. Journal of Nanomaterials, 2019, pp. 1-8.; V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. A. Vasylieva Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer, 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 2019, pp.1-9)

MISCANTHUS STEM, ORGANOSOLVENT COOKING, ALKALINE TREATMENT, YIELD, HYDROLYSIS, ULTRASONIC TREATMENT, NANOCELLULOSE, PAPER FOR BAG

ЗМІСТ

ВСТУП.....	13
1 ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ.....	15
1.1 Загальна характеристика і сфери використання наноцелюлози	15
1.2 Рослинна сировина, що використовується для отримання наноцелюлози.....	23
1.3 Характеристика зміцнюючих добавок у виробництві паперу і картону	27
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	31
2.1 Характеристика міскантусу як джерела для одержання целюлози і наноцелюлози.....	31
2.2 Методика одержання органосольвентної целюлози із міскантусу.....	32
2.3 Методика одержання наноцелюлози.....	33
2.4 Методика використання наноцелюлози із міскантусу у виробництві мішкового паперу	34
2.5 Математична обробка результатів експерименту.....	35
3 ОДЕРЖАННЯ ОРГАНΟΣОЛЬВЕНТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ СТЕБЕЛ МІСКАНТУСУ	37
4 ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ ГІДРОЛІЗУ ТА УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ НА ПОКАЗНИКИ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ.....	42
5 ВПЛИВ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ПОКАЗНИКИ МІШКОВОГО ПАПЕРУ	52
6 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	59
7 ЗАХОДИ ЩОДО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	70
ВИСНОВКИ.....	73

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	74
ДОДАТОК А. КОПІЇ ПУБЛІКАЦІЇ	81
ДОДАТОК Б. ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗНАЧЕНЬ	91

ВСТУП

Нанотехнології — це передова сфера матеріалознавства, що швидко розвивається. Ці технології працюють з об'єктами, розміри яких від одного до 100 нанометрів. Основними сферами застосування нанотехнологій є матеріалознавство, науки про життя, мікроелектроніка та інші сфери. Одним з найбільш розвинених напрямків нанотехнологій є нанокомпозити і особливо нанопластики, що містять полімерні сполучні речовини та неорганічні нанонаповнювачі, такі як глина, кремнезем, крейда, діоксид титану, кераміка тощо. Однак неорганічні нанонаповнювачі мають такі недоліки [1]:

- висока щільність збільшує вагу композитів і виробів;
- висока зносостійкість скорочує термін служби обладнання;
- висока твердість перешкоджає поліруванню покриттів;
- низька здатність до зв'язування з органічними полімерами перешкоджає підвищенню міцності.

На відміну від нанонеорганічних, наноорганічні наповнювачі можуть містити різні функціональні групи, які дозволяють їм зв'язуватися з органічним полімером, що призводить до підвищення міцності пластмас. Більше того, органічні нанонаповнювачі, такі як наноцелюлоза, мають низьку щільність, низьку твердість та абразивність, а також підвищують стійкість до відстоювання дисперсій тощо. Крім того, наноорганічні наповнювачі, виготовлені з целюлози, біологічно розкладаються [1].

Наноцелюлози – це клас природних, стійких матеріалів, отриманих з найбільш поширеного поновлюваного полімеру на Землі – целюлози. Ці наночастинки складаються з β -D-глюкозидних одиниць, з'єднаних 1-4 глікозидним зв'язком [2]. Фізико-хімічні властивості наноцелюлози дозволили використовувати її в широкому спектрі гідрофільних і гідрофобних композиційних матриць і гібридних матеріалів, включаючи гідрогелі і аерогелі. Крім того, її високе відношення площі поверхні до об'єму дозволяє

поліпшити взаємодію з полімерами, іншими наночастинками та малими молекулами і зв'язування з ними.

За останнє десятиліття інтерес до целюлозних наноматеріалів, відомих як наноцелюлоза, зростає. Нещодавно було показано, що наноцелюлоза має великий потенціал в гнучких друкованих електронних додатках. Властивість наноцелюлози утворювати самостійні термостійкі плівки було використано для отримання прозорих і гладких підкладок для друкованої електроніки. Однак, крім підкладок, галузь друкованої електроніки включає в себе використання чорнила, різні методи обробки і виробництво гнучких електронних пристроїв [3].

Наноцелюлозу отримують різними методами, як правило, із деревної або бавовняної целюлози. Широкого використання для одержання целюлози набули хвойні та листяні породи деревини. Але в зв'язку з тим, що деревина відносно обмежений ресурс, актуальними є пошуки сировини, яка може відновлюватись щороку. Саме таким варіантом сировини може стати недеревна рослина сировина, яка також є досить дешевою та має здатність швидко відновлюватись. Одним з представників недеревної рослинної сировини є *Miscanthus x. giganteus*, який останнім часом культивують в Україні. Міскантус гігантеус за хімічним складом наближений до деревини (целюлози близько 52 % [4]) і саме тому може використовуватися з метою одержання целюлози. На сьогоднішній день більш екологічними, ніж сульфатні і сульфідні методи варіння, вважаються органосольвентні. Ці методи поліпшують процес делігніфікації рослинної сировини, приводять до зменшення температури та тривалості варіння [5].

Мета магістерської дисертації полягає у використанні екологічно безпечних технологій одержання целюлози із стебел міскантусу органосольвентною делігніфікацією та отримання наноцелюлози, дослідження її характеристик та застосування у виробництві одного із видів паперової продукції – мішкового паперу.

1 ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

1.1 Загальна характеристика і сфери використання наноцелюлози

Наноцелюлоза представляє великий інтерес завдяки широкому спектру застосувань, що мають відношення до галузі матеріалознавства та біомедичної інженерії, завдяки своїй відновлюваній природі, анізотропній формі, чудовим механічними властивостям, досить високою біосумісністю, хімією поверхні і задовільними оптичними властивостям [6]. Основні напрями досліджень наноцелюлози: фотоніка, плівки та піни, модифікації поверхні, нанокompозити, медичні прилади [6]. Ці крихітні наноцелюлозні волокна мають величезний потенціал у багатьох галузях застосування, від гнучкої оптоелектроніки до каркасів для регенерації тканин [6].

Підвищений попит на високоефективні матеріали з унікальними механічними і фізичними властивостями робить наноцелюлозу найбільш привабливим поновлюваним матеріалом для перспективних застосувань. Целюлоза є продуктом біосинтезу з рослин, тварин або бактерій, в той час як загальний термін "наноцелюлоза" відноситься до целюлозних екстрактів або оброблених матеріалів, що мають певні структурні розміри нанорозмірного масштабу. Наноцелюлозу можна розділити на три типи матеріалів: (I) нанокристали целюлози або нанокристаличною целюлозою (НКЦ) такі нанокристали мають голкоподібну форму довжиною 100-300 нм і шириною 10-30 нм, (II) нанофібрильована целюлоза (НФЦ) з діаметром фібрил 5-60 нм і довжиною – кілька мікрометрів, і (III) бактеріальна целюлоза (БК) [6].

Для отримання наночастинок використовуються різні способи та сировина, в результаті чого утворюються частинки з різною кристалічною структурою, хімією поверхні і механічними властивостями [7]. В даний час НКЦ в основному виробляються методами кислотного гідролізу (терморегулювання), причому сульфатна кислота є найбільш використовуваною кислотою. Виділення кристалів з целюлозних волокон включає селективний гідроліз аморфних областей целюлози, в результаті чого

утворюються висококристалічні частинки з залежними від джерела розмірами, наприклад, 5-20 нм × 100-500 нм для НФЦ, що отримана з рослинних джерел [6]. Одержання наноцелюлози з целюлозних волокон може бути досягнуто трьома типами процесів: (I) механічними обробками (наприклад, гомогенізація, подрібнення), (II) хімічними обробками (наприклад, окислення в TEMPO) і (III) комбінацією хімічних і механічних обробок. Бактеріальна целюлоза виробляється позаклітинно мікроорганізми. *Gluconacetobacter xylinus* є найбільш ефективними мікроорганізмами, що продукують чисту целюлозу. Бактеріальні нановолокна, які характеризуються середнім діаметром 20-100 нм і довжиною мікрметра, переплітаються, утворюючи стійкі мережеві структури [6].

Різні види наноцелюлози проявляють різні властивості, які обумовлюють їх придатність і функціональність, тобто деякі види наноцелюлози краще підходять для конкретних застосувань, ніж інші. Унікальні властивості наноцелюлози включають високі значення модуля Юнга та міцність на розтягування, діапазон співвідношень сторін, які можуть бути доступні в залежності від типу частинок, і потенційну сумісність з іншими матеріалами, такими як полімери, білки і живі клітини. Крім того, варіанти хімічної та фізичної обробки наноцелюлози надзвичайно універсальні, що дає змогу відкрити широкий спектр можливостей з точки зору структури і функції [8].

Згідно з джерелами [9], світовий ринок наноцелюлози оцінюється в 65 млн. доларів, а до 2021 року досягне 530 млн. доларів.

Нанокристалічну целюлозу називають не інакше як матеріалом майбутнього. Її можна синтезувати з деревини, використаного паперу, бавовни, недеривної рослини сировини. Це екологічно чистий, а також біосумісний матеріал. Завдяки особливим механічним і оптичним властивостям, витягнутій формі часток, а також різним властивостям, що виникають на поверхні матеріалу наноцелюлоза потенційно може бути застосована в таких сферах, як харчова і фармацевтична промисловості,

медицина, електроніка тощо [10]. Відомо що, наноцелюлозу отримують з деревини, водоростей та відходів сільського господарства: кукурудзи, бамбуку, жому, рису, сорго, цукрової тростин, ананасів, бананів, кокосів, соломи ячменю, гречки, сої тощо [11].

Сучасний стан вітчизняного ринку целюлозної сировини змушує представників науки і виробництва вести активні дослідження з пошуку нових джерел целюлози. Тому, розглядаються нетрадиційні джерела отримання целюлози: відходи сільськогосподарського виробництва, солома, рами тощо [12]. Міскантус, рід багаторічних трав'янистих рослин сімейства злаків, у зв'язку з хорошою врожайністю, останнім часом активно розглядається як сировинне джерело целюлози. Використання стебел міскантусу – щорічно поновлювальної сировини, дає змогу отримувати наноцелюлозу і, тим самим, зберігати цінну деревину.

Останнім часом зростає цікавість до виробництва біокомпозиційних матеріалів з нанорозмірними наповнювачами [13]. Використання целюлозних кристалітів в якості нанорозмірних добавок дозволяє значно збільшити механічні властивості полімерного композиту, а також надати йому властивості біорозкладу. Це обумовлено тим, що нанорозмірні часточки мають високу механічну міцність (міцність на розрив близько 10 ГПа та модуль пружності близько 150 ГПа), що може конкурувати з міцністю вуглецевих нанотрубок, і це дає можливість отримання надміцних та надлегких матеріалів, а сировинні ресурси для одержання наноцелюлози майже невичерпні [14].

Нині відомо, що наноцелюлозу можна застосовувати у виробництві плівок, упаковок, посуду, а також в будівельній, електронній, харчовій промисловості, при виробництві паперу та косметики – усюди, де для змінення структури матеріалу та створені нових продуктів можуть бути використані волокнисті напівфабрикати [15].

Останнім часом прагнення використати властивості наноцелюлози для проектування гнучкої та стійкої електроніки викликало значний інтерес.

Ринок друкованої електроніки швидко розширюється і може здійснити революцію в електронній галузі шляхом впровадження недорогих електронних виробів, виготовлених з використанням традиційного друкарського обладнання. Зростання цін є одним із ключових факторів для пошуку та розробки нових матеріалів. Гнучкі електронні компоненти та вироби зазвичай друкуються на пластикових, металевих фольгах або паперових підкладах. Однак нещодавно розроблений новий целюлозний нанокомпозитний матеріал, що має схильність до розкладання та може конкурувати у витратах на сировину та пластичних властивостях. Використовуючи нанофібрильовану целюлозу як структурний компонент для подання міцності композитній структурі наповнювача, можна перевершити властивості звичайних паперових підкладок, так як присутність органічного компонента має важливе значення для механічних властивостей [16].

Однією з переваг наноцелюлозних наповнювачів є можливість регулювати відповідні властивості поверхні і структури, такі як гладкість, стабільність розмірів, пористість, гнучкість, змочуваність, тощо шляхом використання різних наповнювачів і шляхом контролювання умов обробки [16].

Гнучка гібридна друкована електроніка є швидко зростаючою галуззю, оскільки вона забезпечує високу продуктивність виробництва електроніки, що дозволяє економити на масштабі і робить продукти більш доступними. Друк для електроніки був доступний ще з 1950-х років. Сьогодні використовуються різні процеси друку, такі як гравюра, флексографія, офсетний, струменевий і лазерний друк. Різні типи підкладок і чорнила використовуються для отримання бажаної схеми з апріорно необхідними механічними властивостями і папір може бути одним з типів підкладок. Теоретично будь-яку підкладку можна використовувати для створення електроніки. Деякі приклади матеріалів підкладок, які були використані є наступними: скло, полідиметилсилоксан, папір, поліімід, поліетилентерефталат, полівінілхлорид з тканиною, політетрафторетилен, поліетилен і поліетиленнафталат [16]. Але оскільки

нині дуже актуальними є проблеми з переробкою відходів, які потребують вивчення поновлюваних ресурсів, таких як целюлоза та її похідні. Папір, виготовлений з відновлюваних, перероблених, біорозкладаних і нетоксичних целюлозних матеріалів, є привабливим субстратом для друкованої електроніки. Він є гнучким і може нагріватися до більш високих температур, ніж плівки ПЕТ (поліетилентерефталат), які є домінуючими підкладками в електроніці. Авторами статті [17] також було визначено, що підкладка з частинками каолінового наповнювача разом з наноцелюлозою має відповідну структуру для використання як підкладки для друкованої електроніки. Шорсткість поверхні з цією підкладкою досить мала, і що ще більш важливо, більш низька пористість в порівнянні з підкладками на основі кальцієво-карбонатних пігментів (ККП) не дозволяє надрукованій провідній лінії вбиратися в підкладку. Це гарантує низький електричний опір для друкованого малюнка. Поверхнево-модифіковані наноцелюлозні волокна можуть використовуватися як підкладка для синтезу електродів суперконденсаторів [18] або для компонентів електроніки [19].

Більшість промислово видобутої целюлози, близько 100 мільйонів тон на рік, використовується для виробництва паперу та картону [11]. Процес виготовлення паперу включає етапи підготовки паперових компонентів, розмелювання, формування вологого листа, пресування, сушіння, каландрування та обробки. Рафінування целюлозних волокон у водному середовищі є обов'язковим етапом виробництва паперу, необхідного для отримання міцного паперу.

Целюлоза знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості: целюлозно-паперової, хімічної, харчової, медичної, косметичної, фармацевтичної. Останнім часом стрімко розвивається новий напрямок переробки целюлози в наноцелюлозу і одержання композиційних матеріалів на її основі. Наноцелюлоза як біорозкладний матеріал може замінити скло і деякі полімери, які є стійкими до біологічної деструкції в

умовах навколишнього середовища. Вона дозволяє створити нові специфічні нанокompозити [20].

В останні роки глибокий і детально досліджений процес виготовлення паперу стався завдяки прогресу в методах наноструктурних досліджень (вдосконалена електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, рентгенівська електронна дифракція, ЯМР тощо). Водневі зв'язки відіграють важливу роль в утворенні міжволоконних паперових контактів. Для досягнення водневих зв'язків необхідно забезпечити прямі контакти між волокнами [20].

Різке зниження міцності паперу під час намокання у воді пояснюється тим, що вода, проникаючи між волокнами, руйнує водневий зв'язок. Зменшення міцності паперу під час введення в його композицію мінеральних наповнювачів та інших інертних речовин – тим, що вони, розміщуючись між волокнами, перешкоджають утворенню міжволоконного водневого зв'язку. Проте їх міцність може бути збільшена за рахунок тих добавок, які здатні утворювати водневий зв'язок з гідроксильними групами целюлози. Таким чином, формування нанофібрилярних пучків під час процесу фібрилювання целюлозних волокон і подальше сушіння вологого листа є обов'язковою вимогою для отримання щільної характерної текстури багатьох видів паперу [20].

Розробки [21] показали можливість підвищення міцності паперу з добавкою частинок нанофібрильованої целюлози до паперових композицій. Визначено [21], що утворенні щільні нанопапери (щільність 1-1,2 г/см³) з нанофібрильованої целюлози можуть мати високі механічні властивості, а саме: модуль Юнга 10-14 ГПа і міцність на розрив 130-214 МПа. Ці характеристики подібні до регенерованих целюлозних плівок (целофану) і в 2-5 разів вищі, ніж у звичайних паперів, утворених після звичайних процесів фібрилювання [21].

Також авторами статті [22] розглянуті найбільш важливі технологічні аспекти застосування гідрогелів наноцелюлози у виробництві целюлозно-

паперової продукції. Стадія формування паперового і картонного полотна в мокрій частині машин є однією з найбільш важливих для випуску продукції із заданими показниками якості. Тому використання гідрогелів наноцелюлози на вказаному етапі картонно-паперового виробництва є доцільним для вдосконалення технології масових видів паперу і картону – папір для друку; паперу і картону для випуску пакувальних матеріалів (картон для споживчої тари; індивідуальна і групова тара з гофрованого картону).

В результаті виготовлення офсетного паперу встановлено, що добавка гідрогелів наноцелюлози в паперову масу при різних способах введення і подальшої поверхневої обробки отриманого паперу у клеїльному пресі показали переваги нового продукту в порівнянні із вживаними хімікатами. Добавка гідрогелів наноцелюлози забезпечує значне підвищення міри утримання мінерального наповнювача у паперовій масі. Залежно від способу додавання гідрогелів міра утримання мінерального наповнювача склала від 52 до 68 %, що перевищує міру утримання в контрольному зразку в 1,6-2,1 разу. Фізико-механічні властивості (міцність на розрив, опір зламу, вбирність при односторонньому змочуванні і ін.) також були поліпшені за рахунок додавання гідрогелів целюлози у кількості від 2 до 7 кг/т [22]. У випадку виготовлення пакувальних видів паперу та картону традиційно використовується макулатурна маса. Паперова маса з макулатури містить велику кількість короткого волокон з довжиною не більше 0,1 мм [22]), які при формуванні полотна не утримуються на сітці, а потрапляють у підсіткову воду. Наявність дрібного волокна у підсітковій воді призводить до підвищення уявного ступеня помолу маси в напускному пристрої БДМ, що ускладнює зневоднення полотна на сітковому столі, при пресуванні і, в кінцевому підсумку, ускладнює процеси сушіння. До того ж дрібне волокно створює додаткове навантаження на системи локального очищення оборотної води на підприємстві. Попередні лабораторні дослідження авторами статті показали позитивний результат додавання гелей наноцелюлози в макулатурну масу для утримання дрібного волокна у процесі формування паперового полотна. А

саме, встановлено, що за витрати гідрогелей наноцелюлози 5-7 кг/т вміст зважених речовин в підсітковій воді зменшувався з 170-230 мг/л до 55-130 мг/л [22]. Також помітний вплив введення гідрогелів НЦ в композицію паперової маси здійснюється на такий показник як ступінь млива – помітне зменшення з 48-50 °ШР до рівня 44-38 °ШР. Виявлений ефект є особливо важливим для підвищення продуктивності папероробного обладнання і, як результат, є зменшенням собівартості кінцевої продукції [22].

Дисперсії наноцелюлози мають високу в'язкість і можуть використовуватись як загущувачі. Окрім того, нанofібрили мають властивостями армуючого наповнювача, для покращення механічної міцності композитів. Дисперсії кристалічних або аморфних наночастинок целюлози можуть використовуватися для виготовлення прозорих захисних покриттів для спеціальних видів паперів [22].

У роботі [23] отримано наноцелюлозу з волокон льону та застосовано її у виробництві картону для плоских шарів гофрокартону та офсетного паперу. Зазначається, що нанесення суспензії наноцелюлози разом з клеєм у композицію картону для плоских шарів гофрокартону покращують його фізико-механічні властивості. З метою забезпечення необхідних показників механічної міцності картону для плоских слоїв гофрокартону проведено його обробку розчинами наноцелюлози. На приготуванні відливки картону з двох сторін наносився клей з концентрацією 7,5 % та наноцелюлоза з концентрацією 1 %. Найменші показники поверхневої вбираності води по $K_{обб60}$ верхньої сторони картону для плоских слоїв гофрокартону з поверхневим нанесенням проклеюючих речовин, у зразків, в яких використано поверхнєве нанесення з додаванням наноцелюлози. При додаванні на поверхню картону клею та наноцелюлози показник розривного зусилля покращується за рахунок утворення нових водневих зв'язків між волокнами макулатурної маси та наноцелюлозою, що і призводить до зміцнення міжмолекулярного зв'язку. Показники міцності зразків картону для плоских шарів гофрокартону зростають з використанням лльняної наноцелюлози на поверхню картону [23].

Отримана наноцелюлоза використовувалася для підвищення фізико-механічних показників картону тарного макулатурного. Для цього в лабораторних умовах із макулатури марки МС-5Б одержано лабораторні зразки картону, на поверхню яких наносили розчин наноцелюлози з різною витратою відносно маси. Проведено дослідження з визначення значень абсолютного опору продавлюванню, руйнівного зусилля при стисненні кільця в поперечному напрямку, поверхневої вбирності води при односторонньому змочуванні (Кобб₆₀) зразків картону з поверхневою обробкою суспензією наноцелюлози [24]. Отримані дані показали, що використання наноцелюлози з витратою від 20 до 40 кг/т підвищує фізико-механічні показники картону для плоских шарів гофрокартону.

1.2 Рослинна сировина, що використовується для отримання наноцелюлози

В умовах обмежених ресурсів викопних джерел, які використовуються для одержання полімерних матеріалів, продовжуються пошуки природних щорічно поновлювальних ресурсів, продукти переробки яких не створюють екологічних проблем за рахунок відносно швидкого періоду їх біорозкладу. Нині широковідомими видами сировини для одержання целюлози є хвойні та листяні породи деревини. Але останнім часом з'явилась необхідність пошуку нової альтернативної сировини. Такою сировиною може бути недеревна рослинна сировина, перевагами якої є дешевизна та швидка відновлюваність.

Целюлоза відіграє важливу роль в підтриманні структури стінки клітин, і будучи їхнім основним компонентом визначає будову і властивості рослинної сировини. З неї утворена бавовна (100 %), лляні волокна (60-70 %) та деревина (40-50 %) [25]. За рахунок процесу фотосинтезу кількість целюлози постійно зростає.

Целюлоза є одним з найбільш поширених ресурсів і міститься в рослинах, грибах, бактеріях, водоростях, безхребетних і навіть амебах. Фізичні властивості целюлози можуть бути значно змінені в процесі її

одержання та під час виробництва похідних целюлози [26]. Як правило, сировина, що використовується для одержання целюлози це бавовна та деревина. Оскільки посівні площі для бавовни і деревини обмежені, необхідно розширити сферу застосування сировини. В останні десятиліття визнання необхідності збереження навколишнього середовища призвело до ширшого використання екологічно чистих матеріалів і природних ресурсів. Останні науково-технічні досягнення в області нових матеріалів підкреслюють важливість використання промислових і сільськогосподарських відходів як джерела сировини для виробничих процесів. Зокрема, повторне використання і переробка відходів може звести до мінімуму екологічні проблеми, пов'язані з їх накопиченням. У контексті сталого розвитку, целюлозновмісні волокна привернули велику увагу з-за високої доступності та попиту на поновлювані джерела для виробництва полімерів з хорошими механічними властивостями [27].

Так як целюлоза є основним компонентом, з якого побудовані стінки рослинних клітин, то саме рослинна сировина є глобальним єдиним джерелом промислового одержання технологічної целюлози. Ключовим і вирішальним при виборі сировини є вміст целюлози в конкретній рослині, її характерні особливості структури волокон. Процес одержання технічної целюлози полягає у звільненні від інших супроводжуючих компонентів, що містяться в рослинах, а саме лігніну, геміцелюлоз, смол, жирів, восків, мінеральних речовин шляхом хімічної обробки. Основним компонентом від якого необхідно звільнитись є лігнін, так як він виступає у ролі біологічного бар'єру і «клею» для зв'язування між собою геміцелюлоз та целюлози [28]. Тому процес одержання целюлози має назву делігніфікація рослинної сировини.

З хвойних деревних порід найбільше застосування мають ялина, сосна, ялиця, з листяних – тополя різних видів, осика, береза, бук і деякі інші. Із недеревної сировини використовується солома культурних злаків – жита, пшениці, ячменю, рису, кукурудзи, тощо [26]. За кордоном поширене отримання целюлози з еспарто – трави, що виростає на півночі Африки і в

Іспанії [29], а в країнах Південно-Східної Азії і Південної Америки для отримання целюлози широко використовують бамбук і багаса – віджати після екстракції стебла цукрової тростини [27].

До недеревної рослинної сировини відносяться також бавовна, льон, конопля, джут, які використовуються у вигляді текстильних відходів (ганчір'я) [29]. Крім того, сировиною для отримання целюлози можуть служити і численні дикорослі однорічні рослини, наприклад, очерет [30]. З бавовни завдяки високому вмісту в ньому целюлози може бути отримана нескладними методами найбільш чиста целюлоза, що застосовується головним чином для хімічного перероблення. Ганчіркову целюлозу внаслідок її дефіцитності застосовують лише у виробництві паперу вищого ґатунку.

Через глобальне вирубування лісів і вплив на довкілля виробники целюлозно-промислової галузі вимушені весь час шукати альтернативні джерела сировини. На сьогоднішній час таким альтернативним заміником деревини є недеревна рослина сировина, тобто відходи сільського господарства. У разі використання такої сировини значно зменшуються енергетичні та фінансові витрати на отримання целюлози. Актуальною проблемою для країн, які не мають великих запасів деревини, є пошук нових альтернативних джерел сировини та розширення сировинної бази для целюлозно-паперових виробництв за рахунок використання щорічно поновлюваної недеревної рослинної сировини [31]. Світові запаси недеревної рослинної сировини становлять більше 2,5 млрд. т, зокрема 2,1 млрд. т соломи злакових культур і 0,3 млрд. т стебел технічних культур [32]. До злакових рослин, що останнім часом почали культивуватися в Україні, належить і міскантус гігантеус [33].

Міскантус гігантеус (*Miscanthus x. giganteus*) – це швидкоростуча багаторічна трава, яка зростає у європейській кліматичній зоні, досить невибаглива та незатратна у вирощуванні і, що саме важливе – з високим вмістом целюлози (близько 43-52 %) [34]. Міскантус досить стійкий до хвороб, тому не потребує додаткового хімічного захисту, також однією з переваг є те, що

високі врожаї можуть бути отриманні на різних типах ґрунту. Існує велика кількість видів та сортів міскантусу, але усі вони характеризуються високою врожайністю, морозостійкістю та швидким ростом. За даними [35] врожайність міскантусу може сягати 10-35 сух. т/га, а після одноразового висадження культуру можна збирати щорічно протягом 15-20 років.

Miscanthus x. giganteus походить з Азії і Африки, потенційно є дуже привабливим біоджерелом для одержання наноцелюлози. Відомо, що він має склад близько 25 % геміцелюлози, 12 % лігніну і 50% целюлози [36]. Він також є одним з небагатьох видів рослин, призначених для вирощування біомаси, і в даний час вирощується в Європі та Сполучених Штатах головним чином для використання у виробництві електроенергії та тепла (шляхом спалювання), а також як сировина для виробництва біопалива. *Miscanthus x. giganteus* швидко зростає (виростаючи до 3 метрів у висоту протягом двох років) і після посадки, може бути зібраний протягом 15-20 років без пересадки із-за його здатності зберігати поживні речовини і вуглеводи в його кореневищах в кінці вегетаційного періоду. У порівнянні з деревиною, для повного дозрівання якої потрібно близько 10-12 років, *Miscanthus x. giganteus* потрібно максимум 3 роки після посадки, щоб досягти свого піку виробництва сухої біомаси, що ще більше демонструє його потенціал як життєздатного сталого джерела для отримання наноцелюлози [37].

Маючи такі переваги, *Miscanthus x. giganteus* може використовуватись як потенційне комерційне біоджерело для одержання наноцелюлози. Автори [37] повідомляють про дослідження з розробки стандартного протоколу виділення нанокристалів целюлози з *Miscanthus x. giganteus* з використанням комбінації лугу та кислот (HCl або H₂SO₄) та вибілюючих умов.

На сьогоднішній день екологічні проблеми, що пов'язані з отриманням целюлози традиційними методами з використанням сірковмісних реagentів (а саме сульфітне та сульфатне варіння) потребуються принципової заміни. Такими методами є нетрадиційні способи – різні варіанти одержання целюлози з використанням органічних розчинників, найпоширенішими з яких

є розчини оцтової та пероцтової кислот. Перевагами данного методу є те, що процес отримання целюлози проходить в одну стадію за температури до 100 °C и вподальшому целюлоза не потребує додаткового вибілення [38]. Окрім, можливості проведення делігніфікації в м'яких умовах такі методи також дозволяють спрощувати регенерацію варильних розчинів, які не містять великої кількості мінеральних речовин, а також можливість створення замкнених процесів без забруднення навколишнього середовища шкідливими сірковмісними викидами. Також цей метод дозволяє здійснити перехід на способи вибілення з майже або повною відмовою від хлоровмісних сполук [38].

Тому одержання екологічно безпечними способами із стебел міскантусу органосольвентної целюлози та отримання з неї наноцелюлози, дослідження її характеристик та застосування у виробництві одного із видів паперової продукції – мішкового паперу наноцелюлози із стебел міскантусу є важливою науково-практичною задачею.

1.3 Характеристика зміцнюючих добавок у виробництві паперу і картону

З урахуванням сучасних реалій, де мають місце високі виробничі швидкості при виробництві паперу, не обійтися без надійних і ефективних добавок. Добавки покликані покращувати якість матеріалу, надавати йому специфічні властивості, робити можливими деякі технологічні етапи, підтримувати чистоту на виробництві, спрощувати обробку стоків і виконувати ряд інших не менш важливих завдань [39].

Низькомолекулярні фракції целюлози і геміцелюлози прискорюють розмелювання і сприяють гідратації волокна під час розмелювання і утворення міжволоконних сил зв'язку, і тим самим, позитивно впливають на процес розмелювання волокна і міцність паперу. Також сприятливу дію на розмелювання паперової маси надають і штучні препарати ксилан, манан і

галактан. При цьому кращі результати були отримані при введенні манана, гірші – при додаванні ксилана [39].

Аналогічну дію на формування зв'язків і властивості паперу надають і інші гідрофільні органічні речовини: крохмаль і його модифікації, похідні целюлози (карбоксиметилцелюлоза, метилцелюлоза, оксиметилцелюлоза), рослинні камеді та слизи (рубін і гуарани), тваринні і рослинні протеїни (казеїн, тваринний клей, соєвий протеїн), синтетичні смоли (поліакриламід, полівініловий спирт, полівінілацетат) та інші [39]. Дія всіх цих речовин заснована на тому, що вони надають розмолотому або недостатньо розмолотому волокну колоїдні властивості поверхні розмеленого волокна, в результаті чого волокна краще зв'язуються між собою в паперовому аркуші через водневі зв'язку. При введенні цих речовин в паперову масу можна скоротити її розмелювання, а отже, знизити витрату енергії на нього і поліпшити зневоднення маси на сітці папероробної машини. Деякі з цих речовин, наприклад, гуарана і карубін, мають диспергуючі властивості, завдяки чому вони покращують формування і просвіт паперу. Їх можна вводити в паперову масу як до розмелювання, так і після нього. При введенні цих добавок в масу до розмелювання її ступінь помелу підвищується повільніше, а механічна міцність паперу зростає швидше. Зв'язуючі матеріали можуть бути введені в масу або нанесені на поверхню паперу.

Крохмаль – один з основних сполучних матеріалів, що застосовуються в паперовому виробництві, до того ж найбільш дешевий у порівнянні з іншими. Він являє собою білий порошок, що складається з дрібних гранул (зерен) розмірами від 5 до 100 мк [40]. Розмір, форма і фракційний склад гранул залежать від сорту крохмалю. У паперовій промисловості застосовуються різні сорти крохмалю: картопляний, кукурудзяний, рисовий, пшеничний, але частіше за все – кукурудзяний і картопляний. За своєю хімічною природою крохмаль близький до целюлози. Це – полімер ланцюгової будови, що складається з глюкопіранозних залишків, пов'язаних між собою α -глікозидним зв'язком 1,4. Емпірична формула крохмалю $(C_6H_{10}O_5)_n$. У

складній молекулі крохмалю на кожен глюкозний залишок припадає в середньому по три вільні гідроксильні групи, які, як і у целюлози, здатні до міжмолекулярної асоціації через водневі зв'язку.

Основною перевагою натуральних крохмалів є низька вартість, а головним недоліком – велика витрата на тонну продукції та уповільнення зневоднення. Катіонні модифікації крохмалю дозволили усунути ці недоліки [41]. Вони мають міцну адсорбцію до волокна і добре утримуються в масі, завдяки чому покривають більшу поверхню волокон і утворюють міцне внутрішнє зчеплення за низької витрати. На додаток, катіонні крохмалі є ефективним засобом утримання дріб'язку, наповнювачів і шкідливої смоли. Якщо утримання катіонних крохмалів в паперовому полотні досягає 95%, то вони поведуться як полімерні флокулянти, що зазвичай характерно для низькомолекулярних катіонних полімерів.

Катіонний крохмаль – заміщений крохмаль, що містить групи, здатні надавати йому позитивний заряд у водному середовищі за відповідного значення рН. Технологією отримання катіонного крохмалю є обробка крохмалю сполуками амінного характеру. Найчастіше в паперовій промисловості в якості позитивно заряджених груп катіонних крохмалів використовуються четвертинні амонієві групи (NH_4^+). Позитивно заряджена функціональна група може дати слабкий іонний зв'язок з негативно зарядженою целюлозою [42].

Аніонний крохмаль, що містить групи, здатні надавати негативний заряд у водному середовищі з заданим значенням рН, рідше застосовують під час проклеювання паперу, через його низький ступінь утримання на волокні. Утримання аніонного крохмалю на волокнах паперу здійснюється за рахунок комплексоутворення з алюмінієм зазвичай в слабкокислому середовищі. Катіонний крохмаль спочатку осідає і утримується на волокнах за рахунок електростатичної взаємодії з негативно зарядженою целюлозою. Вважається, що утримування нативного крохмалю відбувається шляхом адсорбції на волокнах і встановлення додаткових водневих зв'язків. Взаємодія крохмалю з

целюлозними волокнами протікає за таким механізмом зчеплення: полімерні ланцюги позитивно зарядженого крохмалю осідають на волокнах і частинках наповнювача, тим самим, перезаряджаючи лише окремі області. Взаємодія ділянок з протилежним зарядом призводить до мозаїчного зчеплення частинок з утворенням макрофлокул, що стійкі до механічного впливу [41].

Перспективним напрямом є використання наноцелюлози як зміцнюючої добавки у виробництві паперу та картону [43].

Також як зв'язуючого у паперові промисловості, а саме виготовлення крейдованого паперу, застосовується метилцелюлоза. Синтез метилцелюлози здійснюється взаємодією лужної целюлози з хлористим метилом. Найголовніша властивість метилцелюлози – її розчинність у воді за температури не вище 40 °C (найкраща розчинність за температури нижче 10°C). Метилцелюлозна плівка має високу стійкість до бактерій та цвілі, а також до дії УФ-променів. Як сировина для виробництва використовується бавовняна або деревна целюлоза. Однак деревна целюлоза легше переробляється тому її використовується частіше [25].

З розвитком нанотехнологій було винайдено новий більш міцний матеріал на основі целюлози, який не має обмежень з боку сировини для отримання, і який можна одержувати навіть із відходів сільського господарства, і цей матеріал наноцелюлоза. Тому дослідження процесів одержання із стебел міскантусу органосольвентної целюлози та отримання з неї наноцелюлози із стебел міскантусу є актуальною науковою задачею.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика міскантусу як джерела для одержання целюлози і наноцелюлози

Основними компонентами стебел міскантусу, як й іншої рослинної сировини, є целюлоза, геміцелюлози та лігнін, вміст яких в залежності від виду та генотипу, а також часу збору врожаю можуть варіюватися. Хімічний склад різних видів міскантусу в залежності від пори року його збору наведено у таблиці 2.1. [34].

Таблиця 2.1 – Хімічний склад стебел міскантусу в залежності від періоду збору, % від маси абс. сух. сировини

Вид міскантусу	Період збору	Целюлоза	Геміцелюлози	Лігнін
<i>M. x. giganteus</i>	Листопад	50,34	24,83	12,02
	Лютий	52,13	25,76	12,58
<i>M.sacchariflorus</i>	Листопад	49,07	27,41	12,10
	Лютий	50,18	28,11	12,13
<i>M. sinensis</i>	Листопад	43,06	33,41	9,27
	Лютий	43,18	32,99	9,70

У табл. 2.2 хімічний склад цієї рослини порівняно з найбільш поширеними представниками злакових культур, листяних і хвойних порід деревини [25]. У роботі використовували стебла *Miscanthus x. giganteus*. В лабораторних умовах повітряно-сухі стебла подрібнювали до розмірів 20 ± 5 мм. Січка рослини зберігалася в ексікаторі для підтримання постійних вологості та хімічного складу. Хімічний аналіз стебел міскантусу гігантеуса виконано відповідно до стандартних методик [44].

На основі визначеного хімічного складу [31] дослідженої рослинної сировини встановлено, що стебла міскантусу гігантеуса відрізняються від

Таблиця 2.2 – Хімічний склад рослинної сировини, %.

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність		СЖВ	Пентозани	Зольність
			у воді	у NaOH			
Міскантус							
вузли	45,2	27,0	3,4	27,9	1,5	25,2	1,77
міжвузля	49,7	25,1	1,8	24,1	1,8	26,9	1,61
Солома пшенична	46,2	18,6	10,2	38,4	5,2	26,4	4,2
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	10,7	0,5
Сосна	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	10,4	0,2

деревини більшим вмістом речовин, що екстрагуються лугом, і мінеральних речовин (зольність). Але за вмістом основних компонентів – целюлози, пентозанів, смол, жирів, восків (СЖВ) і лігніну – стебла міскантусу близькі до листяної деревини, що є свідченням можливості його подальшого використання у целюлозно-паперовій промисловості.

Порівняння хімічного складу міскантусу з листяними породами сировини [25] показує, що хімічний склад міскантусу достатньо наближений до складу традиційних видів сировини, і навіть містить більшу кількість полісахаридів, а тому апріорі може розглядатися як одне із джерел рослинної сировини для одержання целюлози.

Результати порівняння різних морфологічних частин міскантусу показали, що міжвузля містять більшу целюлози і менше мінеральних речовин, ніж вузли. Волокна міжвузля міскантусу є більш однорідні і тому їх доцільніше використовувати для одержання целюлози.

2.2 Методика одержання органосольвентної целюлози із міскантусу

Для одержання волокнистих напівфабрикатів використано міжвузля стебел *Miscanthus x. giganteus*. Для отримання целюлози стебла міскантусу

подрібнювали до розмірів 5-10 мм та зберігали в ексикаторі для підтримання постійної вологості.

Варіння здійснювалось в термостійких колбах ємністю 0,5 дм³, що були з'єднані із зворотніми холодильниками для запобігання втрат компонентів варильного розчину. Приготування розчину для варіння здійснювалось змішуванням розчину льодяної оцтової кислоти і 35 %-го розчину перексиду водню у співвідношенні 70 : 30. Варіння проводилось за температури 95 – 97 °С та тривалістю від 30 до 240 хвилин.

По закінченні варіння отриманий напівфабрикат промивався дистильованою водою, сушився на повітрі та визначалися показники його якості. Визначення виходу ВНФ, вмісту залишкового лігніну та вмісту мінеральних речовин проводилося згідно з прийнятими методиками [44].

Надалі отриману целюлозу обробляли розчином NaOH з концентрацією 5 % для облагородження, тривалістю 60, 120 та 240 хвилин, гідромодуль (ГМ) обробки 10:1. Після закінчення масу промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН. Отриману целюлозу залишали в герметичних пакетах і визначали коефіцієнти сухості целюлози.

2.3 Методика одержання наноцелюлози

Суть процесу отримання наноцелюлози полягає в обробці отриманої целюлози із стебел міскантусу розчином сульфатної кислоти за різних умов. В результаті цього відбувається повне розчинення целюлозних волокон з утворенням прозорого розчину. В наслідок закінчення гідролізу та додавання до розчину дистильованої води відбувається коагуляція частинок целюлози, висвітлення суспензії та утворення стабільної колоїдної системи. Після чого цю систему промивають від залишків кислоти.

В ході проведення науково-дослідної роботи одержано органосольвентну целюлозу із стебел міскантусу, яку піддавали дії сульфатної кислоти та ультразвуковій обробці з метою отримання наноцелюлози.

Попередні дослідження показали, що використання сульфатної кислоти концентрацією 43 % дозволяють отримати із солом'яної органосольвентної целюлози відносно стійкі суспензії наноцелюлози [45].

Саме тому в роботі досліджено отримання наноцелюлози дією сульфатної кислоти з концентрацією 43 % на органосольвентну целюлозу із волокон міскантусу, з гідомодулем 10:1, за температури 40 і 60 °С протягом 30-90 хв. Розраховану кількість сульфатної кислоти з відповідною концентрацією повільно додавали в колбу з суспензією целюлози. Температуру реакції підтримували в інтервалі від 40 ± 1 до 60 ± 3 °С. Після закінчення часу реакції гідроліз зупиняли десятикратним розведенням дистильованою водою і охолодженням суспензії до кімнатної температури. Гідролізовану целюлозу тричі промивали дистильованою водою шляхом центрифугування при 4000 об/хв і подальшим діалізом до досягнення нейтрального рН. Ультразвукова обробка гідролізованої целюлози з концентрацією 0,6 % проведена на ультразвуковому дезінтеграторі UZDN-A (SELMi, Україна) з 22 кГц за 30-60 хв. Дисперсію целюлози поміщали на крижану баню для запобігання перегріву під час обробки. Зрештою, суспензія мала форму гомогенної гелеподібної дисперсії.

2.4 Методика використання наноцелюлози із міскантусу у виробництві мішкового паперу

Для виготовлення зразків мішкового паперу використовували ВНФ із 100 % сульфатної целюлози, що передбачено вимогами стандарту [46]. Подрібнений до розмірів 2-5 см волокнистий напівфабрикат масою 108 г замочували 20 хв у 2392 мл холодної води, розпускали 20 хв в гідророзбивачі, а потім ще 5 хв в млині для забезпечення однорідності суспензії і уникнення комків, згустків, отримали 2500 мл маси з концентрацією 4 %, ступенем млива 32 °ШР.

Відливки робили на листовідливному апараті (ЛІА) за стандартною методикою [44]. Маса одного повітряно-сухого відливка становила 2,5 г, що

відповідає масі мішкового паперу 80 г/ м² за вологості 7 %. Зразки були виготовлені без та з проклеювання у масу. В другому випадку в паперову масу вводили каніфольний клей та сірчаноокислий алюміній, витрати яких становлять 3,0 % та 4,5 %, відповідно від маси готового паперу. Інтервал між веденням компонентів становив не менш ніж 5 хвилин.

Цю процедуру повторювали декілька разів для забезпечення необхідної кількості зразків паперу для подальшого фізико-хімічного дослідження з нанесенням на них розчину наноцелюлози.

На виготовлені відливки, після їх сушіння, було рівномірно нанесено наноцелюлозу з витратами від 1 до 3 г/м² на кожную сторону. Для нанесення використовували наноцелюлозу, отриману дією сульфатної кислоти концентрацією 43 % за температури 60 °С протягом 60 хв та подальшої ультразвукової обробки протягом 60 хв.

2.5 Математична обробка результатів експерименту

Отримані експериментальні дані обробляли методом варіаційної статистики [47]. Досліди виконані за надійності результатів $\alpha = 0,95$. Всі експериментальні дані аналізувались на однорідність. При цьому значення, які виходили за рамки дозволених, виключалися [48].

Значення основних показників якості отриманої органосольвентної целюлози із стебел міскантусу (вихід та вміст залишкового лігніну) розраховувались як середнє арифметичне (X_i) з п'яти паралельних визначень. При цьому визначали середньоквадратичне відхилення і значення границі похибки відповідного показника. Середньоквадратична похибка (S) визначалася за формулою [48]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.1)$$

де X_i – значення показника;

\bar{X} – середнє значення показника;

n – кількість визначень.

У всіх випадках абсолютна похибка кожного дослідження була менше подвоєної середньоквадратичної похибки $2S$, тому усі результати можна вважати достовірними [48]. Похибку результатів вимірювання (ΔX) розраховували за формулою [48]:

$$\Delta X = \pm \frac{S \cdot t_{\alpha n}}{\sqrt{n}}, \quad (2.2)$$

де S – середньоквадратична похибка;

$t_{\alpha n}$ – коефіцієнт Стюдента, який визначається за ступеня надійності α і кількості визначень n ;

n – кількість визначень.

Згідно [47], при $\alpha = 0,95$ і $n = 6$ коефіцієнт $t_{\alpha n} = 2,45$; за $n = 5$ коефіцієнт $t_{\alpha n} = 2,57$; $n = 3$ коефіцієнт $t_{\alpha n} = 3,18$.

Відносну похибку E_x (у %) розраховували за формулою [48]:

$$E_x = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100, \quad (2.3)$$

Значення середньоквадратичних похибок та похибок результатів вимірювання, які розраховано для виходу після органосольвентного варіння стебел міскантусу тривалістю 90 хвилин та лужної обробки ВНФ тривалістю 60 хвилин, щільність наноцелюлозних плівок отриманих після проведення гідролізу тривалістю 60 хв та ультразвукової обробки протягом 45 хвилин, наведено в табл. Б.1 Додатку Б.

3 ОДЕРЖАННЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ СТЕБЕЛ МІСКАНТУСУ

У роботі застосовано більш екологічно безпечний метод отримання целюлози із стебел міскантусу, а саме органосольвентний метод делігніфікації рослинної сировини. Для цього проведено варіння целюлози із стебел міскантусу в суміші оцтової кислоти і пероксиду водню (ПОК) та подальша її лужна обробка для переведення у розчин екстрактивних і мінеральних речовин та збільшення вмісту целюлози.

Як було зазначено у розділі 2, варіння здійснювалось сумішню розчину льодяної оцтової кислоти і 35 %-го розчину пероксиду водню у співвідношенні 70 : 30, за температури 95-97 °С та тривалістю від 30 до 240 хвилин, результати яких наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Показники якості целюлози із стебел міскантусу, одержаної органосольвентним методом делігніфікації

Тривалість, хв	Вихід, % від маси а.с.с.	Вміст залишкового лігніну, % від маси а.с.с.	Вміст мінеральних речовин, % від маси а.с.с.
30	54,3	0,5	1,08
60	52,0	0,37	1,03
90	50,7	0,25	0,96
120	50,3	0,07	0,89
180	45,2	0,15	0,84
240	43	0	0,83

Як видно з табл. 3.1, підвищення тривалості варіння призводить до зменшення виходу целюлози, вмісту в ньому лігніну і золи. Збільшення тривалості варіння закономірно знижує вміст залишкового лігніну, що

пов'язано з інтенсифікацією процесу делігніфікації, а саме з розщепленням α - та β -ефірних алкіларильних зв'язків макромолекул лігніну та переходом продуктів деструкції у варильний розчин. Саме з переходом лігніну, а також екстрактивних та мінеральних речовин у розчин пов'язане зменшення виходу ВНФ.

З метою подальшого зменшення залишкового вмісту лігніну та мінеральних речовин в роботі проведене лужне облагородження органосольвентної целюлози з міскантусу. Для проведення лужної обробки обрано целюлозу після варіння ПОК тривалістю 30 та 90 хв. Обробка проведена протягом 60, 120 і 240 хвилин розчином NaOH з концентрацією 7 %, результати наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Залежність показників якості целюлози після лужної обробки від її тривалості

ПОК целюлоза, хв	Тривалість, хв	Вихід*, %	Вміст залишкового лігніну, %	Вміст мінеральних речовин, %
30	60	29,6	0,27	0,030
	120	28,9	0,11	0,021
	240	27,5	0,08	0,019
90	60	28,9	0,08	0,04
	120	28,4	0,04	0,05
	240	26,5	0,01	0,05

*відносно вихідної сировини

За результатами досліджень встановлено, що збільшення тривалості лужної обробки від 1 до 4 годин для целюлози після 30 хв варіння призводить до зменшення виходу целюлози, а також вмісту залишкового лігніну і

мінеральних речовин. За даними табл. 3.2 відсотковий вміст золи целюлози після органосольвентного варіння тривалістю 90 хв з підвищенням тривалості лужної обробки суттєво не зменшується, але при цьому відбувається зменшення виходу. Це можна пояснити тим, що за даних умов мінеральна частина вже не видаляється, але при цьому відбувається розчинення вуглеводневої частини. Саме тому у відсотковому співвідношенні до виходу волокнистого напівфабрикату вміст мінеральної частини не змінюється.

На рис. 3.1 показана залежність вмісту залишкового лігніну та мінеральних речовин після ПОК 90 хв та після лужної обробки розчином NaOH концентрацією 7 % протягом 60 хв.

Як видно із даних рис. 3.1, проведення другої стадії – лужної обробки дозволяє значно зменшити залишковий вміст лігніну та золи після органосольвентного варіння.

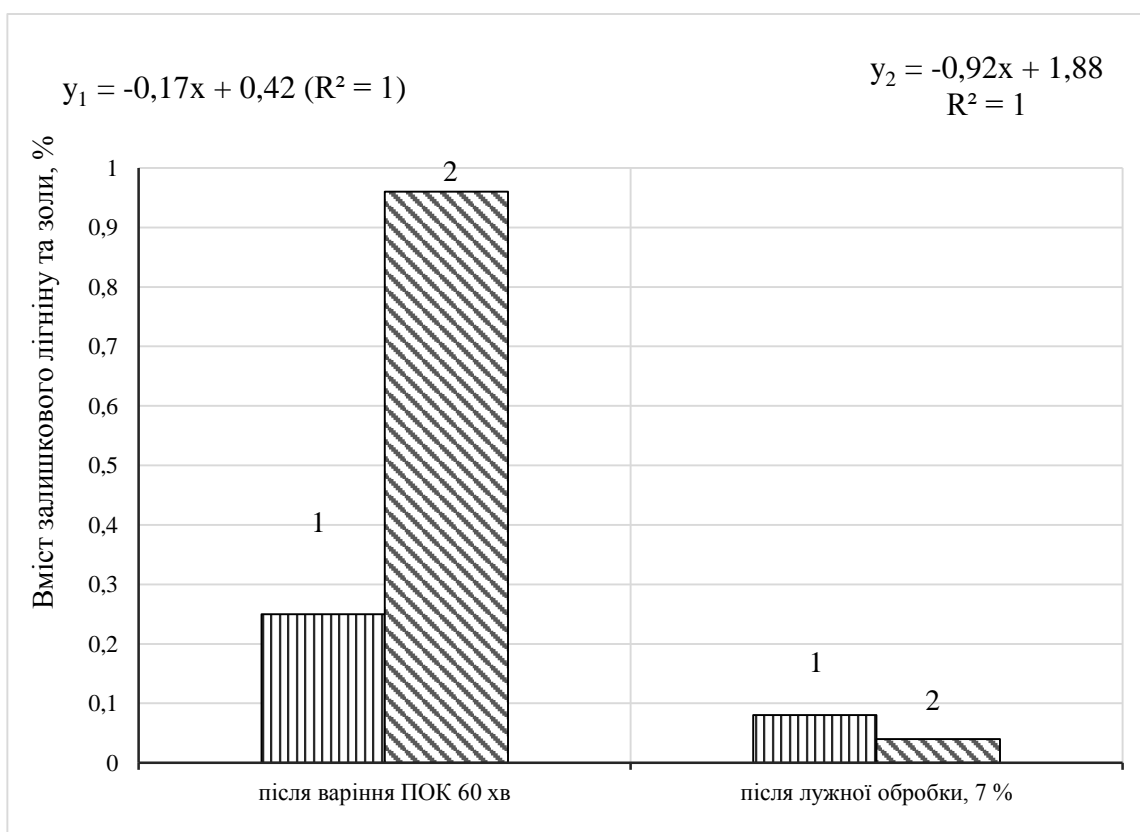


Рисунок 3.1 – Вміст залишкового лігніну та золи до та після лужної обробки:

1 – залишковий лігнін, 2 – мінеральні речовини

Морфологічна структура зразків міскантусу, органосольвентної целюлози з міскантуса до і після лужної обробки показана на рис. 3.2. Основними компонентами є клітини ксилеми і флоєми, які виконують провідну, механічну

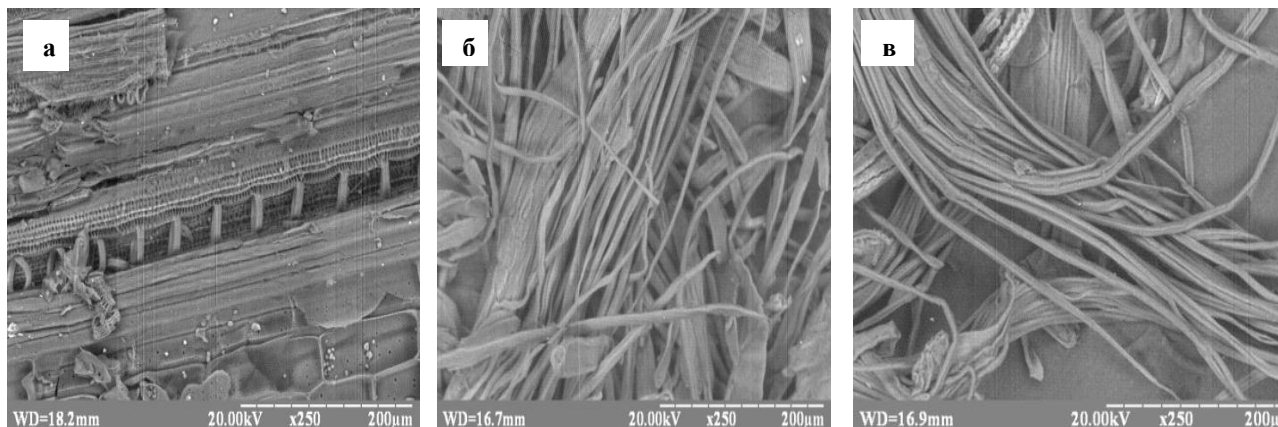


Рисунок 3.2 – Скануючі електронно-мікроскопічні зображення зразків стебел міскантуса (а), органосольвентної целюлози із міскантуса до (б) і після лужної обробки (в)

і накопичувальну функції в стеблах рослин. До них відносяться клітини трахеїд, судин, лібриформних і паренхіматозних клітин (рис.3.2а). Наявність таких осередків характерно для різних представників недеревної рослинної сировини. Стебла *miscanthus x. giganteus* складають з максимально коротких капіляр овальної форми і це запобігає доступу варильного розчину. В результаті варіння *miscanthus x. giganteus* піддається термохімічному впливу і стебла діляться на окремі короткі та широкі фрагменти (рис.3.2б). Згідно з даними СЕМ, основна маса пульпи з *Miscanthus x. giganteus* складається з тонких, стрічкових волокон різної ширини і довжини, і може бути одинарною і з'єднуватися з декількома частинами. Фотографії підтверджують, що в процесі термохімічної обробки рослинної сировини розмір волокон зменшується, в першу чергу, їх ширина за рахунок видалення з них нецелюлозних рослинних компонентів. Крім того, як видно з рис. 3.2в, волокно після інтенсивної лужної обробки має гладку поверхню, що свідчить про відносну хімічну чистоту целюлозних волокон.

Отже, проведення лужного облагородження целюлози після органосольвентного варіння дає змогу отримувати целюлозу із стебел міскантусу, яка придатна для подальшої хімічної переробки, зокрема для одержання наноцелюлози.

4 ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ ГІДРОЛІЗУ ТА УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ НА ПОКАЗНИКИ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

З метою пошуку оптимальних умов проведення гідролізу органосольвентної целюлози з міскантусу досліджено вплив таких основних технологічних параметрів процесу її гідролізу, як: концентрація сульфатної кислоти, тривалість і температура гідролізу на фізико-механічні показники наноцелюлози.

Процес отримання наноцелюлози полягає в обробці целюлози із стебел міскантусу розчином сульфатної кислоти. В результаті обробки відбувається повне розчинення аморфної частини волокон целюлози і залишається лише кристалічна. Після закінчення гідролізу та додавання дистильованої води до розчину відбувається коагуляція частинок целюлози, суспензія висвітлюється та утворюється стабільна колоїдна система, яку промивають від залишків кислоти дистильованою водою. З метою гомогенізації та гелеутворення проводили обробку наноцелюлозної суспензії ультразвуком. Після обробки ультразвуком для дослідження фізико-механічних властивостей отриманої наноцелюлози з неї виготовлялись прозорі відливки шляхом відливання суспензії на чашки Петрі.

В роботі досліджено вплив температури і тривалості гідролізу органосольвентної целюлози та вплив ультразвукової обробки на показники якості отриманих наноцелюлозних плівок. У табл. 3.3 та 3.4 наведено показники якості наноцелюлозних плівок після гідролізу сульфатною кислотою концентрацією 43 % за температури 40 та 60 °C та послідууючої ультразвукової обробки.

Як видно із наведених у табл. 3.3 і 3.4 даних, температура хімічної реакції має велике значення, адже регулюючи цей параметр можна як пришвидшити, так і уповільнити хімічний процес, зокрема процес гідролізу целюлози, а саме підвищення температури сприяє кращим фізико-механічним властивостям наноцелюлозних плівок, як і подальша обробка ультразвуком.

Таблиця 3.3 – Показники якості отриманих наноцелюлозних плівок за температури гідролізу 40 °С розчином сульфатної кислоти 43 %

Тривалість гідролізу, хв	Тривалість ультразвукової обробки, хв.	Показники якості отриманих плівок	
		Товщина, мкм	Прозорість, %
30	30	30,5	20,9
	45	24	23,1
	60	23	29,0
60	30	37	27,0
	45	50	45,2
	60	40	50,2
90	30	30,6	30,4
	45	32,75	37,4
	60	29,5	46,7

Таблиця 3.4 – Показники якості отриманих наноцелюлозних плівок за температури гідролізу 60 °С розчином сульфатної кислоти 43 %

Тривалість гідролізу, хв	Тривалість ультразвукової обробки, хв.	Показники якості отриманих плівок	
		Товщина, мкм	Прозорість, %
30	30	24,28	79,2
	45	30,8	79,7
	60	33,5	84,5
60	30	38,3	68,0
	45	38,6	66,9
	60	37,9	69,8
90	30	33,5	65
	45	28	70
	60	24,25	71

Порівняння фізико-механічних властивостей отриманих наноцелюлозних плівок за температури 40 та 60 °С протягом 60 хвилин наведено на рис. 3.3-3.5.

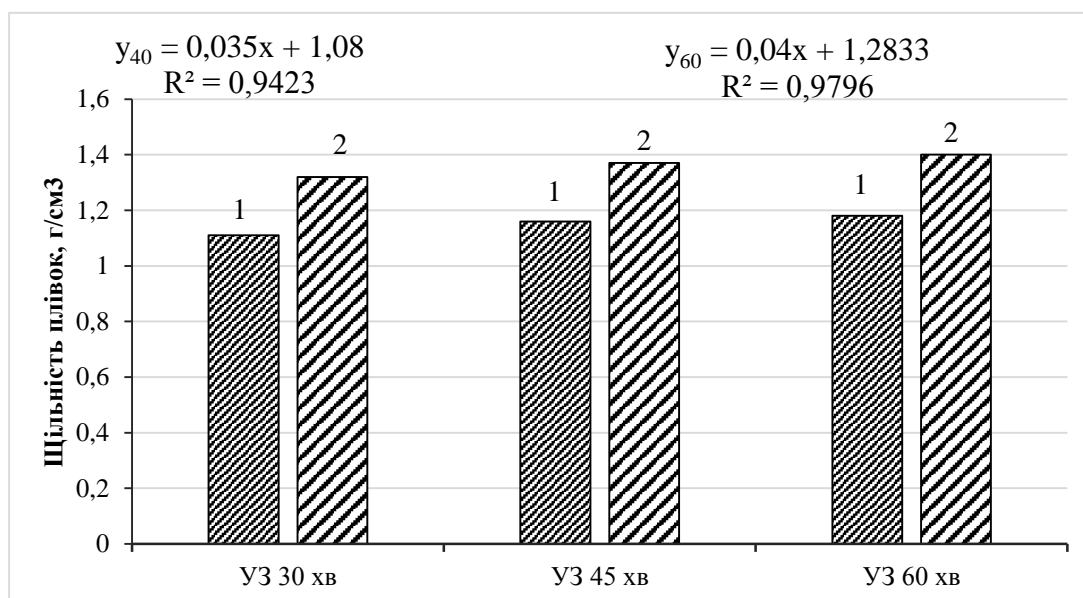


Рисунок 3.3 – Залежність щільності плівок від температури проведення гідролізу: 1 – гідроліз за 40 °С, 2 – гідроліз за 60 °С

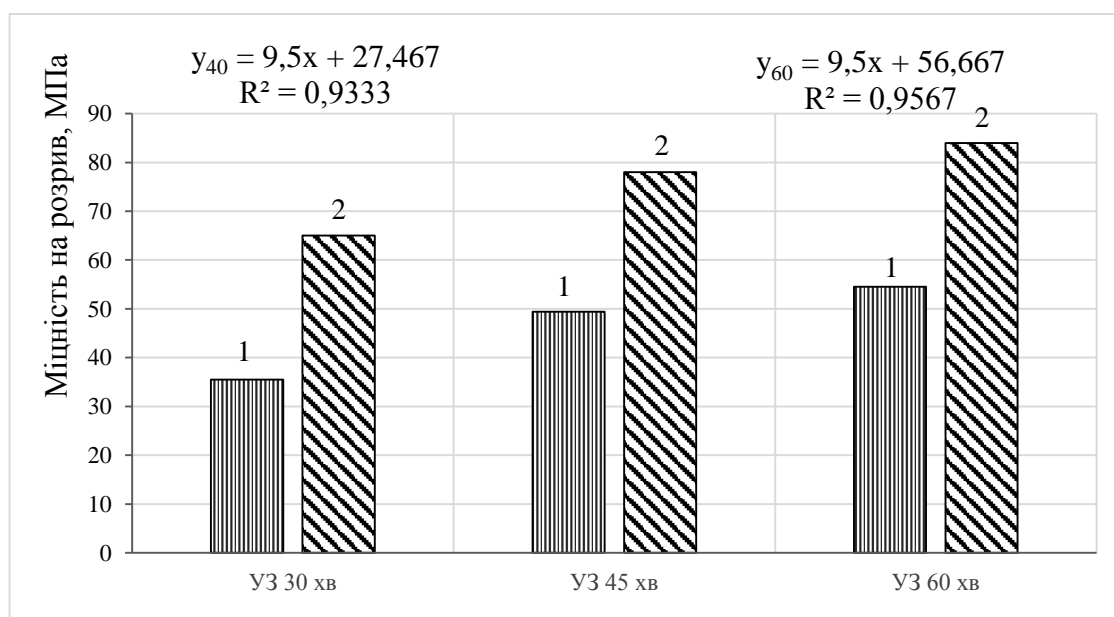


Рисунок 3.4 – Залежність міцності на розрив плівок від температури проведення гідролізу: 1 – гідроліз за 40 °С, 2 – гідроліз за 60 °С

Можна зробити висновок, що на показник міцності на розрив впливає час ультразвукової обробки, про що свідчать чіткі залежності в даних по кожному із гідролізів. Така залежність пояснюється тим, що зі збільшенням впливу ультразвуку збільшується упорядкованість нанофібрил у досліджуваному зразку.

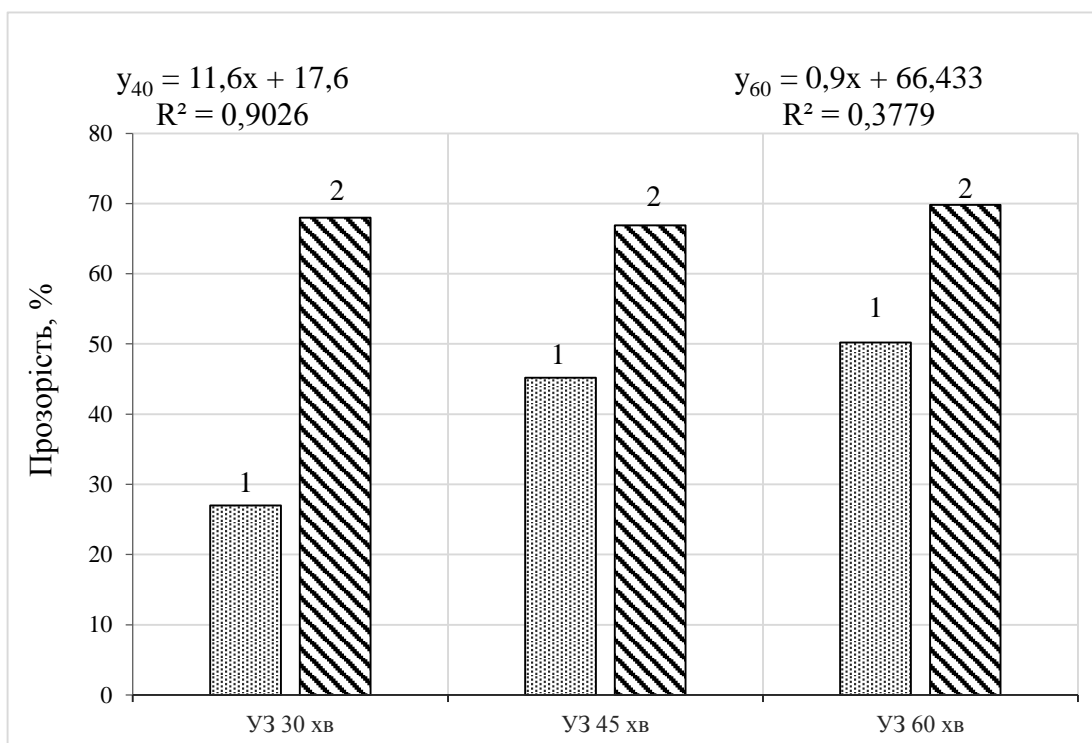


Рисунок 3.5 – Залежність прозорості наноцелюлозних плівок від температури проведення гідролізу: 1 – гідроліз за 40 °C, 2 – гідроліз за 60 °C

Аналізуючи графічні залежності можна зробити висновок, що гідроліз краще протікає за підвищених температур.

Також було проведено фізико-механічні дослідження отриманих наноцелюлозних плівок в залежності від тривалості проведення процесу гідролізу та ультразвукової обробки. На рис. 3.6 наведено залежність міцності на розрив наноцелюлозних зразків від тривалості ультразвукової обробки для різних тривалостей гідролізу отриманих при концентрації сульфатної кислоти 43 % за температури 60 °C.

З рис. 3.6 видно, що щільність наноцелюлозних зразків зростає з збільшенням тривалості гідролізу та ультразвукова обробка суспензій

наноцелюлози призводить до збільшення щільності наноцелюлозних плівок. Це відбувається за рахунок зменшення розмірів волокон та утворення нових міцних водневих зв'язків між ними.

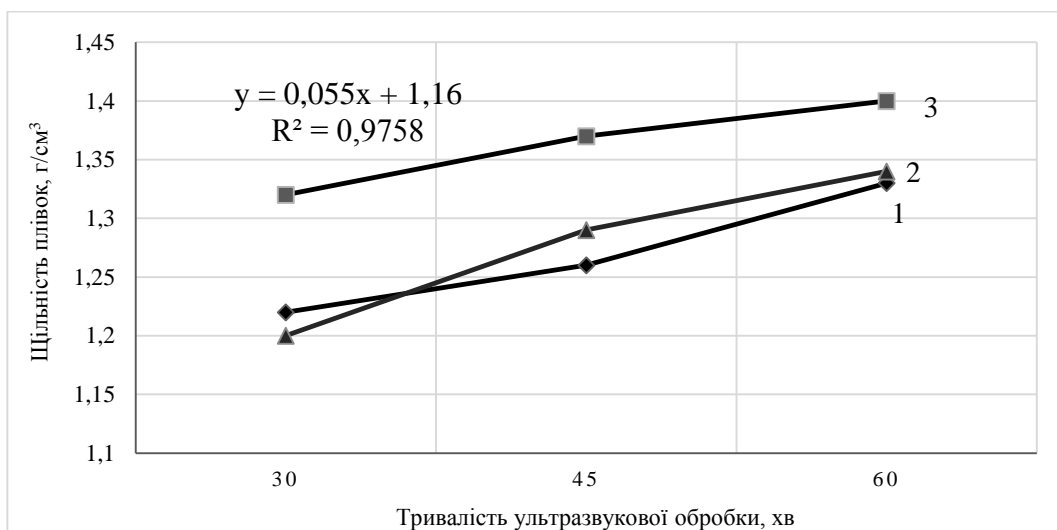


Рисунок 3.6 – Залежність щільності наноцелюлозних зразків від тривалості ультразвукової обробки для різних тривалостей гідролізу:

1 – 30 хв, 2 – 60 хв, 3 – 90 хв

Екстрагування нецелюлозних компонентів з органосольвентної целюлози міскантуса в процесі його термохімічної обробки підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії. На рис. 3.7 наведено ІЧ-спектри стебел міскантуса, органосольвентної целюлози із міскантуса до і після лужної обробки та наноцелюлози після гідролізу.

Для всіх спектрів характерна широка смуга пропускання з піком в області 3330 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням гідроксильних груп внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків [49]. Спектри стебел міскантуса, органосольвентної целюлози із міскантуса до і після лужної обробки мають характерні високочастотні піки, що свідчать про формування міжмолекулярних зв'язків. Пік наноцеллюлози в цій області характеризується низькою інтенсивністю, що свідчить про формування

міцних міжмолекулярних зв'язків між гідроксильними групами макромолекул наноцелюлози. Піки в області $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ відповідають асиметричним і

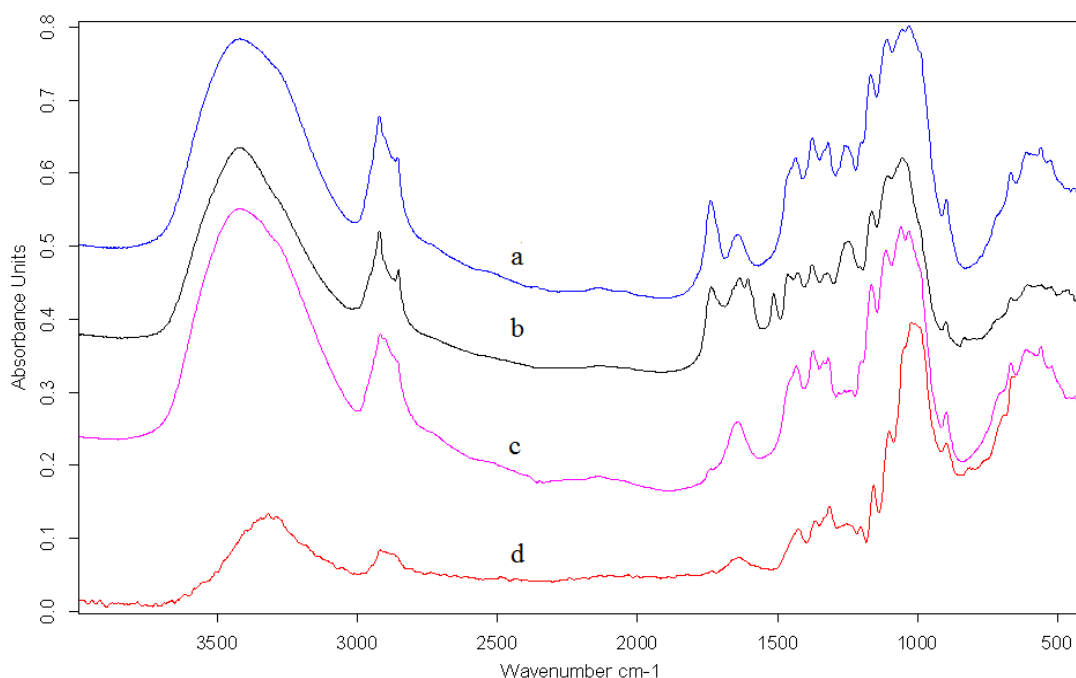


Рисунок 3.7 – ІЧ-Фур'є спектри різних зразків: стебел місканта (a), органосольвентної целюлози з міскантуса до (b) і після лужної обробки (c); наноцелюлозної плівки (d)

симетричним коливанням розтягування метиленових груп целюлози. Піки при $1510\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ обумовлені коливаннями карбонільної групи і скелетними коливаннями ароматичного кільця лігніну.

Зникнення цих піків в спектрах наноцелюлози підтвердило, що залишковий вміст геміцелюлози і лігніну видаляється після органосольвентної варіння і лужної обробки. Піки в області 1370 і 1430 cm^{-1} обумовлені деформаційними коливаннями CH_2 -груп, пік в області 1160 cm^{-1} зумовлений асиметричними коливаннями зв'язків C-O , а смуга в області 1060 cm^{-1} відповідає коливанням C-O-C містку з глюкопіранозного кільця целюлози [49]. Збільшення інтенсивності піків в області 1050 , 1400 і 3400 cm^{-1} свідчить про ефективність видалення лігніну і неклітинних компонентів з рослинної сировини в досліджуваній послідовності термохімічних обробок.

Зміна співвідношення аморфної і кристалічної частин органосольвентної целюлози із стебел міскантусу в процесі його термохімічної та фізичної обробки досліджували рентгеноструктурним методом. Проведено аналіз рентгенівських дифракційних картин стебел міскантуса (рис. 3.8а), органосольвентної целюлози з міскантуса (рис.3.8б), органосольвентної целюлози з міскантуса після лужної обробки (рис. 3.8с) і наноцелюлози після гідролізу і ультразвуку (рис. 3.8д).

Індекс кристалічності (CI) був використаний для розрахунку відносної кількості кристалічного матеріалу в целюлозі методом Сегала [65]:

$$C_i = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \%, \quad (3.1)$$

де I_{200} – інтенсивність (200) рефлексу близько 23° і I_{am} – інтенсивність аморфного розсіювання за $18,5^\circ$.

Розрахована ступінь кристалічності цих зразків мала такі значення: ступінь кристалічності стебел міскантуса склала 65,8%, органосольвентної целюлози – 72,3 %, органосольвентної целюлози із міскантуса після лужної обробки – 71,9% і наноцелюлози після гідролізу та ультразвуку – 76,7 %.

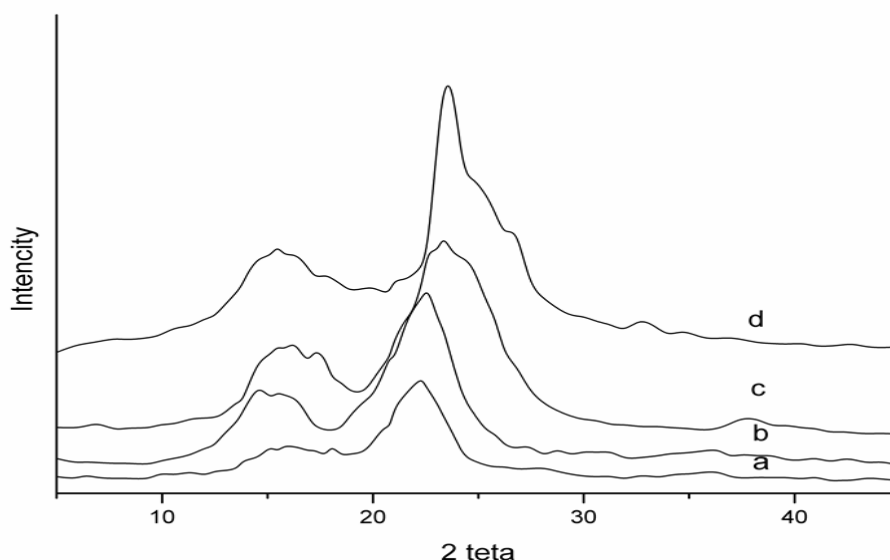


Рисунок 3.8 – Рентгенограми різних зразків целюлози: а) стебел міскантусу; б) органосольвентної целюлози; с) органосольвентна целюлоза із міскантусу після лужної обробки і д) наноцелюлози після гідролізу і ультразвуку

Таким чином, результати рентгеноструктурного аналізу свідчать про підвищення ступеня кристалічності зразків у процесі їх термохімічної і фізичної обробки за рахунок видалення аморфної частини целюлози. Така залежність спостерігається для целюлози з інших представників недревної рослинної сировини [50-54].

Топографічна характеристика органосольвентної наноцелюлози із міскантуса скануючим атомно-силовим методом і її 3D проекції з визначенням висоти зразка наведена на рис. 3.9.

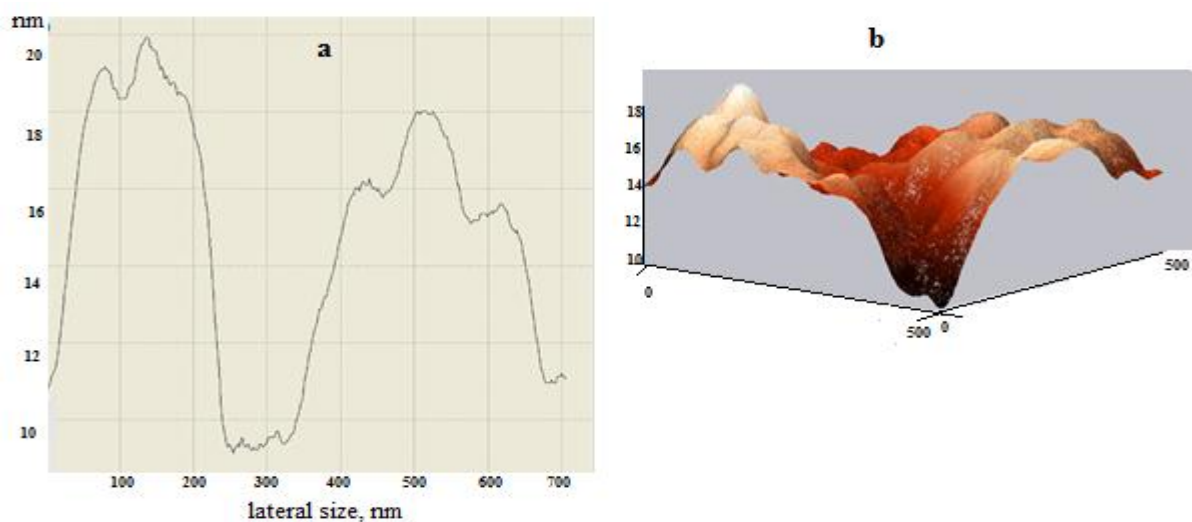


Рисунок 3.9 – а) АСМ-зображення поверхні наноцелюлози; б) 3D-проекція з визначенням висоти зразка в напівконтактному режимі

На рис. 3.9а показано поперечний переріз наноцелюлозних нановолокон міскантуса. Діаметр окремих нановолокон знаходиться в діапазоні від 10 до 20 нм і, можливо, значно менше, так як зображення виходить з волокон наноцелюлози, розташованих не в одному шарі. Тому можна зробити припущення, що наноцеллюлоза утворює плівку на поверхні кремнієвої підкладки за рахунок зв'язків між молекулами.

Методом термогравіметричного аналізу досліджено зміну термостабільності зразків органосольвентної целюлози із міскантуса, органосольвентної целюлози із міскантуса після лужної обробки та наноцелюлозних плівок. На рис. 3.10 показано зміну термостабільності зразків

органосольвентної целюлози із міскантусу, після варіння в оцтової кислоті (крива 1), органосольвентної целюлози із міскантусу після лужної обробки (крива 2) і наноцелюлозних плівок після гідролізу 46 %-ї сульфатною кислотою і ультразвукової обробки (крива 3).

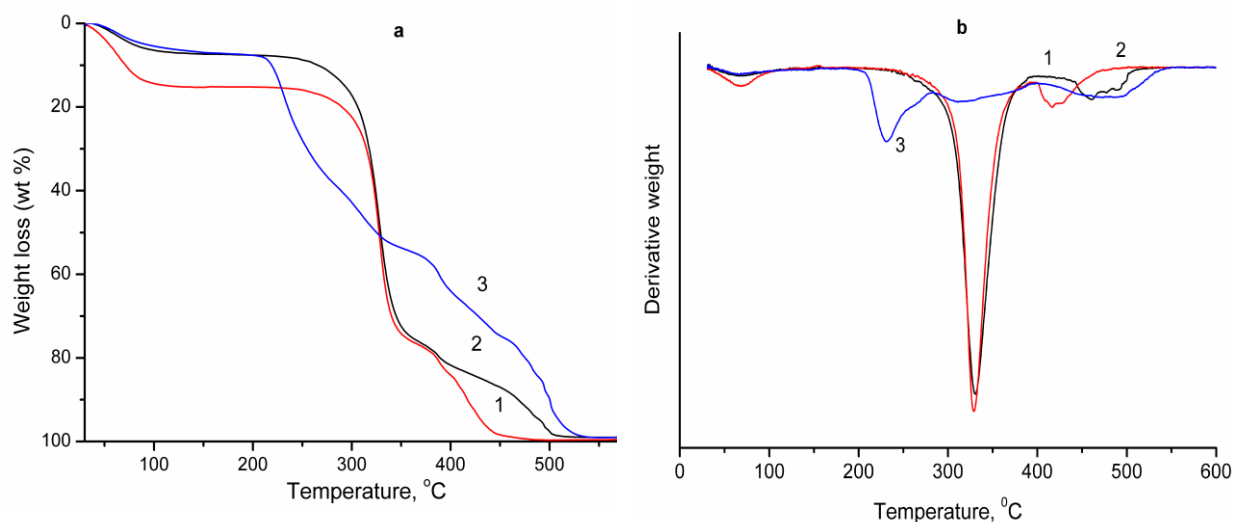


Рисунок 3.10 – Гравіметричні (а) і диференціальні (б) криві термічного аналізу: (1) органосольвентна целюлоза із міскантусу; (2) органосольвентна целюлоза із міскантусу після лужної обробки і (3) наноцелюлозна плівка

Як показано на рис. 3.10, термогравіметричні криві досліджуваних зразків мають свої особливості. Так, в діапазоні температур від 50 до 90 °С максимальна втрата маси (до 12%) спостерігається для органосольвентної наноцелюлози із міскантусу, що пов'язано з випаровуванням залишкової вологи з його волокон. Під час нагрівання наноцелюлозних плівок до 240 °С, а зразків органосольвентної наноцелюлози із міскантусу і органосольвентної наноцелюлози із міскантусу після лужної обробки до 260 °С спостерігається незначна (до 3%) втрата маси. В процесі подальшого нагріву зразків органосольвентної наноцелюлози із міскантусу і органосольвентної наноцелюлози із міскантусу після лужної обробки до 340 °С втрачається до 70% їх маси. Зразки мають кінцеву температуру деградації близько 440 °С для органосольвентної наноцелюлози із міскантусу і 500 °С для органосольвентної наноцелюлози із міскантусу після лужної обробки. Для наноцелюлозних

плівок спостерігається плавна втрата маси в інтервалі температур 240-500 °С, а остаточне розкладання спостерігається за температури 540 °С. Це можна пояснити тим, що при хімічній обробці та ультразвукової гомогенізації утворюється щільна структура між молекулами целюлози. Поведінка целюлози, що зазнала гідролізу сульфатною кислотою, відрізнялося від поведінки вихідної целюлози і характеризувалося більш високою температурою розкладання. Більш висока температура деструкції наноцелюлози була обумовлена утворенням щільної кристалічної структури целюлози. Ці кінцеві ланцюги почали розкладатися при більш низьких температурах, як було зазначено [55]. Дані також підтверджують попередні висновки про те, що сульфатні групи, введені в процесі гідролізу, можуть працювати як антипірен [56].

Таким чином, процес гідролізу целюлози дозволяє видалити аморфну частину. Найбільш чутливими до гідролізу є глікозидні зв'язки, що знаходяться в найменш міцних аморфних і аморфно-кристалічних областях целюлози. В результаті видалення з целюлози значної частини аморфної фракції, одержано продукт – наноцелюлозу, а подальша ультразвукова обробка дозволяє одержати стабільні суспензії. Згідно з отриманими даними, оптимальними умовами є концентрація сульфатної кислоти – 43 %, температура – 60 °С, час проведення гідролізу – 60 хв та ультразвукова обробка протягом 60 хв.

5 ВПЛИВ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ПОКАЗНИКИ МІШКОВОГО ПАПЕРУ

Як було зазначено в літературному огляді, наноцелюлоза може використовуватися у виробництві паперу та картону як зміцнююча добавка. Тому у магістерській роботі було виготовлено зразки одного з видів паперу, де міцність відіграє важливу роль, а саме – мішковий папір.

В табл. 5.1 наведено дані фізико-механічних випробувань зразків паперу з целюлози та макулатури без та з нанесенням наноцелюлози у кількості 3 г/м² на поверхню мішкового паперу.

Таблиця 5.1 – Фізико-механічні показники мішкового паперу

Показник паперу із	Опір роздиранню, мН	Руйнівне зусилля, Н	Видовження, %	Поверхнева вбирність, Кобб ₃₀ , г
макулатури:				
холості	650	42	1,5	139
з нанесенням НЦ	850	60	4	80
целюлози:				
холості	860	70	2	136
з нанесенням НЦ	1500	80	6	76
Вимоги ГОСТ 2228-81 [46]	не менше 850	не менше 39	не менше 3,1	не більше 27

Згідно з даними табл. 5.1 видно, що головним фактором, який впливає на фізико-механічні показники паперу, є вид волокнистого напівфабрикату, з якого він виготовлений. Первинне та вторинне волокно істотно відрізняються за своїми паперотвірними властивостями. Зразки з первинного волокна – целюлози, мають набагато кращі вихідні дані, а такі важливі показники для

мішкового паперу, як опір роздиранню та руйнівне зусилля у відливках без додавання наповнювачів відповідають нормам. Зразки ж з макулатури не відповідають вимогам [46] по жодному критерію, проте макулатура має одну суттєву перевагу – це її дешевизна. Основними властивостями вторинного волокна є:

- висока полідисперсність волокнистої маси з переважанням фракцій середньої та короткої довжини волокна (середня довжина волокон приблизно в 2 рази коротше довжини первинних волокон);
- висока «уявна» ступінь помелу маси, що відрізняється слабкою розробкою внутрішньої і зовнішньої поверхні;
- висока ступінь ороговілості поверхні волокна.

Все це суттєво зменшує кількість гідроксильних груп на поверхні, що впливає на показники фізико-механічних випробувань.

Саме з метою покращення ф-м показників на відливки було нанесено наноцелюлозу у кількості 3 г/м². Згідно з даними табл. 5.1 видно, що усі показники окрім вбирності під час однобічного змочування відповідають нормам. Це пояснюється гідрофільними властивостями наноцелюлози створювати міцні водневі зв'язки з гідроксильними групами на поверхні паперу. Також саме з цієї причини такий показник як поверхнева вбирність під час одностороннього змочування не задовольняє умов стандарту. Для усунення цього недоліка наноцелюлози було виготовлено целюлозні та макулатурні показники паперу з додаванням крохмального клею та АКД.

Виготовлено серію відливок з сульфатної невібіленої целюлози та макулатури марки МС-4А з додаванням АКД та нанесенням на поверхню наноцелюлози від 1 до 3 г/м² для порівняння фізико-механічних показників. Результати порівняння наведено на рис. 5.1-5.4.

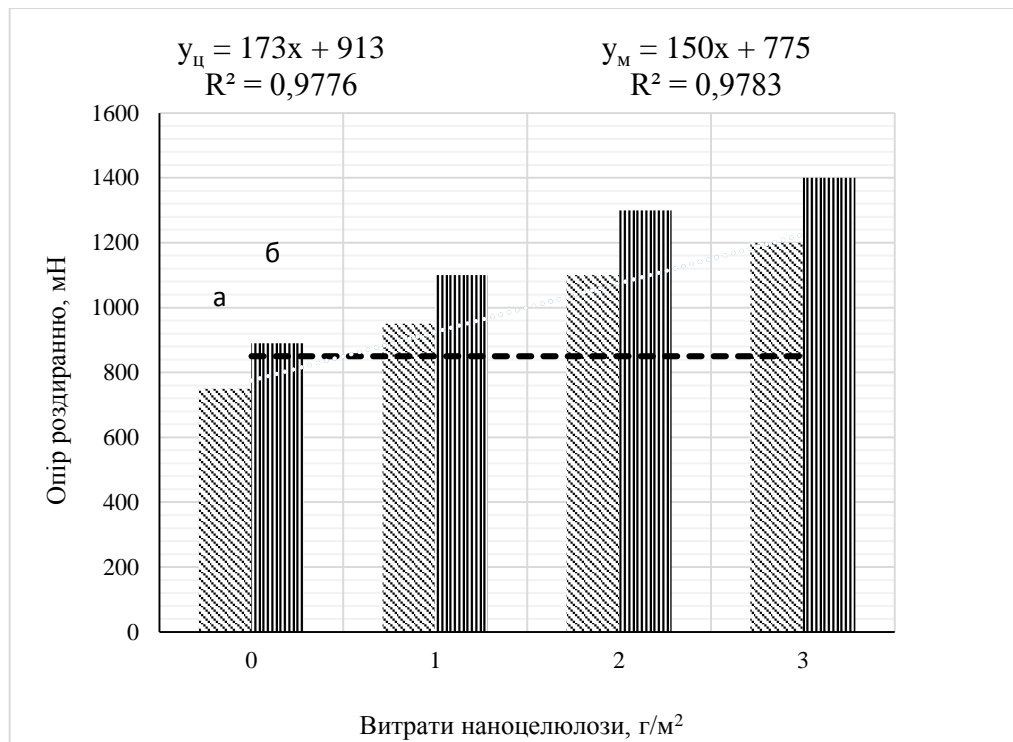


Рисунок 5.1 – Залежність показника опору роздиранню зразків мішкового паперу від поверхневої витрати наноцелюлози: а – макулатура, б – целюлоза

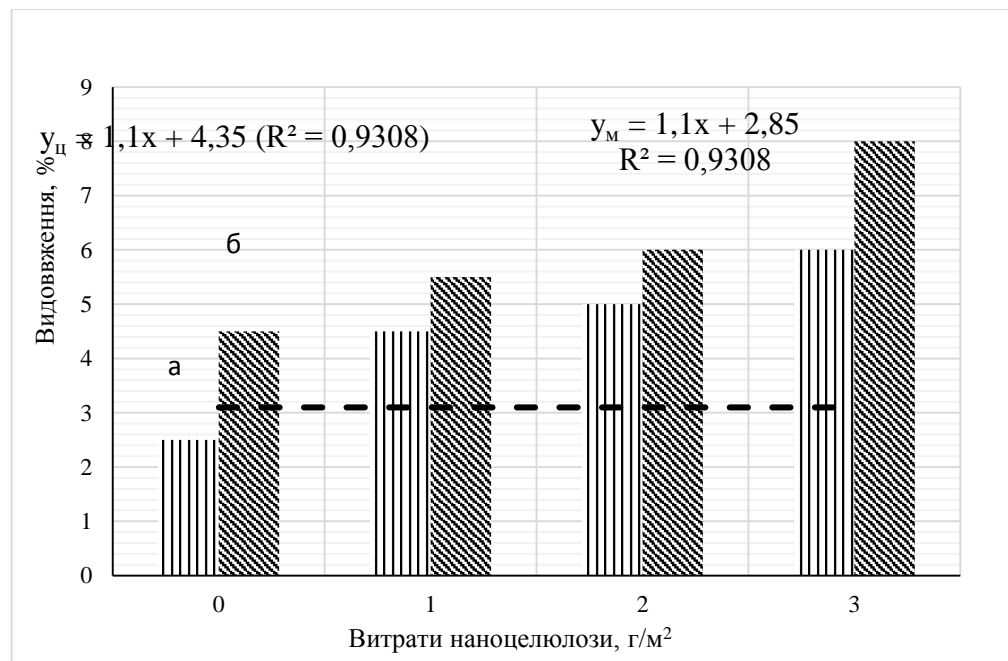


Рисунок 5.2 – Залежність показника видовження зразків мішкового паперу від поверхневої витрати наноцелюлози: а – макулатура; б – целюлоза

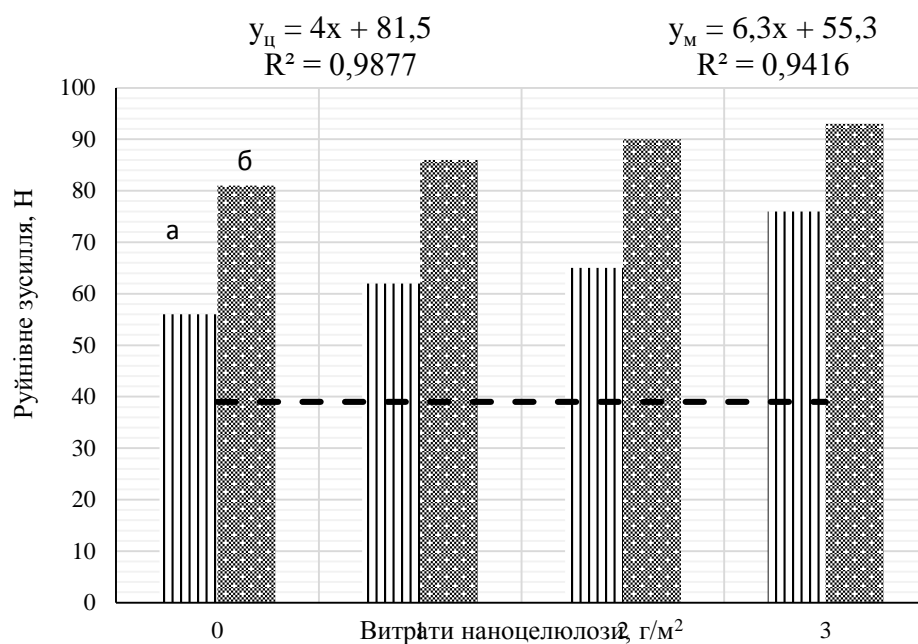


Рисунок 5.3 – Залежність показника руйнівне зусилля зразків мішкового паперу від поверхневої витрати наноцелюлози: а – макулатура; б – целюлоза

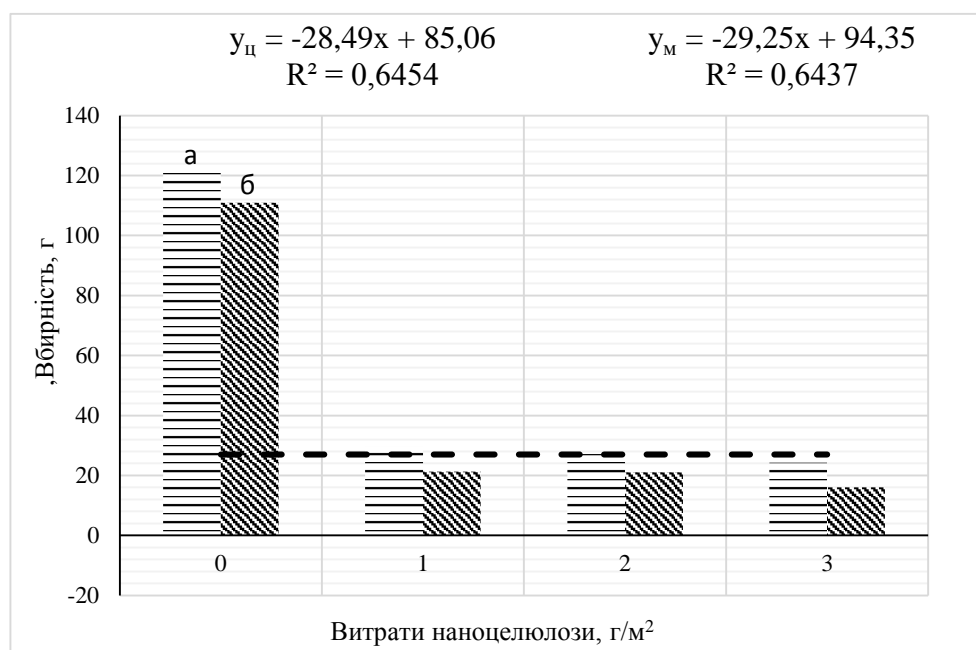


Рисунок 5.4 – Поверхнева вбирність, г: а – макулатура; б – целюлоза

Як видно із отриманих графічних залежностей, із збільшенням кількості наноцелюлози на поверхні відливки фізико-механічні показники мішкового паперу покращуються. А за рахунок додавання у масу АКД показник поверхневої вбирності було покращено і досягнуто показників, що відповідають вимогам стандарту [46].

В табл. 5.2 наведено відсоткове покращення фізико-механічних показників целюлозних та макулатурних відливок з АКД та нанесенням наноцелюлози.

Таблиця 5.2 – Покращення фізико-механічних показників мішкового паперу за рахунок використання наноцелюлози із міскантусу

Показник	Для зразків із макулатури +АКД	Для зразків із целюлози + АКД
Опір роздиранню, мН	27-60 %	23-57 %
Руйнівне зусилля, Н	11-36 %	6-15 %
Видовження, %	80-140 %	22-77 %
Поверхнева вбирність, Кобб ₃₀ , г	76-80 %	81-85 %

Нанесення наноцелюлози на поверхню мішкового паперу, виготовленого із целюлози і макулатури, по різному впливає на фізико-механічні показники мішкового паперу. Так, наприклад, нанесення наноцелюлози з витратою 3 г на м² поверхні паперу, виготовленого із целюлози і макулатури, збільшує видовження на 77% і на 140%, руйнівне зусилля на 15% і 36%, відповідно. При цьому такі показники паперу, як опір роздиранню і поверхнева вбирність, покращуються майже на однакове значення - на 60% і 85%, відповідно.

Для порівняння дії наноцелюлози з іншими хімічними допоміжними речовинами в роботі проведено дослідження з додавання до целюлозної маси

крохмального клею як зміцнюючої внутрішньомасної добавки з витратою 3,5% за різних витрат наноцелюлози на поверхню мішкового паперу. Результати досліджень наведено у табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Фізико-механічні показники целюлозних відливок мішкового паперу з крохмальним клеєм

Показники	Витрати наноцелюлози, г/м ²				ГОСТ 2228-81
	0	1	2	3	
Опір роздиранню, мН	950	1200	1300	1400	не менше 850
Руйнівне зусилля, Н	76	82	85	90	не менше 39
Видовження, %	2,9	3,5	4,5	5,75	не менше 3,1
Поверхнева вбирність, Кобб ₃₀ , г	28	24,7	22	20,2	не більше 27

Із даних табл. 5.3 видно, що відливки з целюлози навіть без нанесення показують високі результати, які близькі до вимог стандарту за виключенням показників відносного видовження та поверхневої вбирності. Проте навіть незначна кількість наноцелюлози 1 г/м² дозволяє досягти показників, що задовольняють нормам стандарту [46].

В табл. 5.4 наведено відсоткове покращення фізико-механічних показників целюлозних відливок з крохмальним клеєм та нанесенням наноцелюлози.

Таблиця 5.4 – Покращення фізико-механічних показників мішкового паперу

Показник	Для зразків із целюлози + крохмальний клей
Опір роздиранню, мН	26-47 %
Руйнівне зусилля, Н	8-18 %

Видовження, %	21-98 %
Поверхнева вбирність, Кобб ₃₀ , г	12-28 %

Отже, аналізуючи всі одержані результати, можна зробити висновки, що вторинне волокно, а саме макулатура марки МС-4А може бути використана як сировина для виготовлення мішкового паперу в композиції з АКД та поверхневим нанесенням наноцелюлози за оптимальної витрати 2-3 г/м² і, тим самим, може конкурувати із фізико-механічними показниками зразків мішкового паперу, що виготовлені з сульфатної целюлози.

6 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

Стартап проект – це можливість впровадження інноваційної ідеї.

Метою цього розділу є проведення маркетингового аналізу стартап проекту для визначення принципових можливостей його ринкового впровадження та можливих напрямів реалізації цього впровадження [57].

Нині актуальною задачею в целюлозно-паперовій галузі є пошук нових джерел сировини для одержання целюлози з метою збереження цінної деревини. До шляхів вирішення цього питання відноситься використання недеревної рослинної сировини. Одним з представників недеревної рослинної сировини є міскантус. Відомо близько 20 видів цієї рослини, що поширені у Азії, Африці, Австралії, а також помірно теплих широтах [58]. Найрозповсюдженішим серед усіх видів є *Miscanthus x. giganteus*, цей вид відрізняється високою продуктивністю та зимостійкістю, невибагливий, стійкий до хвороб. Його продуктивність сягає 20-25 т/га сухої речовини вже через 2-3 роки після висаджування. Також міскантус гігантеус є ідеальною рослиною з точки зору екології, адже належить до родини злакових, з механізмом фотосинтезу, що має назву цикл Хетча-Слека [59]. Це дозволяє рослині в процесі фотосинтезу проводити повну утилізацію вуглекислого газу. Але основною перевагою для целюлозно-паперової галузі є хімічний склад міскантуса, а саме вміст целюлози на рівні 40-60 % [58]. Отже, як один із способів використання міскантуса є одержання целюлози з подальшою хімічною переробкою для виробництва nanoцелюлози.

Одержання целюлози проводили органосольвентним способом – варінням стебел міскантуса у варильному розчині, який складається з оцтової кислоти та перекису водню, а також подальшою лужною обробкою натрій гідроксидом. Після чого шляхом проведення гідролізу сульфатної кислоти та ультразвуковою обробкою було отримано nanoцелюлозу.

Цей спосіб одержання є екологічно безпечним, так як данні хімікати не виділяють шкідливих речовин у повітря, також цей метод має інші значні переваги:

- Використання дешевої недеревної рослиної сировини, а саме *Miscanthus x. giganteus*;
- Легкодоступні та невисоковартісні основні хімічні реагенти;
- Хімікати не є токсичними;
- Використання дистильованої води для нейтралізації готового продукту.

Опис ідеї проекту наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози із стебел міскантуса	Паперова промисловість	Покращення фізико-хімічних показників
	Гнучка електроніка (виробництво провідних підкладок, підкладок електродів для суперконденсаторів	Біорозкладний та дешевий продукт
	Медицина та фармацевтична галузь	Біосумісний матеріал
	Використання в екології для очищення водою	Ефективні фільтри, ультраабсорбуючі гелі
	Виробництво композитів	Легкі та міцні матеріали (плівки, бронезелети тощо)

Згідно з табл. 6.1 можна зробити висновок, що використання наноцелюлози із стебел міскантусу є перспективним.

В табл. 6.2 наведено аналіз потенційних техніко-економічних переваг даної ідеї (відмінність від існуючих аналогів) в порівнянні з пропозиціями конкурентів [57].

Таблиця 6.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик стартап-проекту використання наноцелюлози із стебел міскантусу

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	Потенційні товари/концепції конкурентів			W(слабка сторона)	N(нейтральна сторона)	S(сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент №1 (наноцелюлоза з волокон льону)	Конкурент №2 (наноцелюлоза з волокон кенафу)			
1	Відновлювальність сировини	100	100	70		+	
2	Екологічно чистий товар	+	+	+		+	
3	Щільність наноцелюлозних плівок, г/см ³	1,4	1,2	1,25			+
	Вміст лігніну, %	0,01	3,5	0,87			+
6	Вміст золи, %	0,05	0,08	0,24	+		

Цей аналіз визначення слабких, нейтральних та сильних сторін є визначальним, адже саме він показує конкурентноспроможність товару.

Даний продукт, виходячи з даних табл. 6.2, є конкурентноздатним на ринку і його сильні сторони вказують на забезпечення необхідних показників та темпів обороту капіталу.

Технологічний аудит ідеї проекту

В даному підрозділі проведено аудит технології, завдяки чому можливо впровадження ідеї проекту [57].

Для запуску стартап проекту необхідно використання одного із продуктів сільськогосподарських відходів сировини, тому сировинна база є досить стійкою. Продукт виготовляється з використанням органосольвентного способу і за рахунок цього він є екологічним та економічно вигідним.

Визначення технологічної здійсненності ідеї проекту передбачає аналіз складових, наведених в табл. 6. 3.

Таблиця 6. 3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Виробництво наноцелюлози	Хімічні	потребує вдосконалення	Доступно
		Фізико- хімічні	реалізується	Доступно
		Біологічні	Відсутнє в Україні	Доступне закордоном
Обрана фізико-хімічна технологія реалізації ідеї проекту: отримання целюлози із стебел <i>Miscanthus x. giganteus</i> органосольвентним способом з подальшою лужною обробкою та гідролізом сульфатною кислотою та ультразвуковою обробкою з метою отримання наноцелюлози.				

Згідно з табл. 6.3 реалізація проекту можлива і доцільна.

Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Визначення ринкових можливостей, які можна використати під час ринкового впровадження проекту, та ринкових загроз, які можуть перешкодити

реалізації проекту, дозволяє спланувати напрями розвитку проекту із урахуванням стану ринкового середовища, потреб потенційних клієнтів та пропозицій проектів-конкурентів [57]. В табл. 6.4 наведено аналіз попиту: наявність попиту, обсяг, динаміка розвитку ринку.

Таблиця 6. 4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	2
2	Загальний обсяг продаж, грн	2000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Суб'єктивні обмеження Низький темп реалізації Економічні обмеження
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Вимоги ГОСТ, ТУ
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	100

Запуск виробництва nanoцелюлози і її використання в різних галузях є цікавою перспективою з точки зору екологічності та економічності, так як передбачає використання відновлювальної та екологічної недеревної рослинної сировини – стебел міскантусу.

Далі в табл. 6.5 визначено потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та наведено орієнтовний перелік вимог до товару кожної групи.

Таблиця 6. 5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)
1	Зменшення використання деревини	Деревообробна, меблева галузі
2	Одержання наноцелюлози	Целюлозно-паперова промисловість, електронна промисловість, фармацевтика, медицина
3	Одержання екологічного біорозкладного матеріалу	Матеріал для електродів, суперконденсаторів, фармацевтична, паперова галузі

Далі проведено аналіз ринкового середовища: складено таблиці факторів табл. 6.6-6.7, що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають. Фактори в табл. 6.6 подано в порядку зменшення значущості.

Таблиця 6.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози
1	Економічний	Поява конкурентів на ринку, в тому числі іноземних; Зростання інфляції.
2	Політичний	Зміна всіх існуючих підходів (політичного укладу, законів, принципів), коливання курсу
3	Науково-технічний прогрес	Залежність від інновацій
4	Природне середовище	Негативна екологічна обстановка
5	Соціальна сфера	Зменшення рівня освіти

Таблиця 6.7 – Фактори можливостей

з/п	Фактор	Можливості
1	Економічний	Підвищення рівня економіки країни; Розвиток фондових ринків; Надходження закордонних інвестицій.
2	Політичний	Моніторинг законодавства, політична стабільність укладу.
3	Науково-технічний прогрес	Моніторинг іновацій, розвинення інформаційної сфери.
4	Природне середовище	Зростання ринку екологічних товарів
5	Соціальна сфера	Зростання рівня освіти населення.

Аналіз внутрішнього маркетингово середовища наведено у табл.6.8.

Таблиця 6.8 – Аналіз внутрішнього маркетингово середовища

Внутрішні фактори	Вплив фактору		Симптоми проблеми/можливості
	Можливості	Загрози	
Компетентний штат працівників	Менеджмент Високі результати наукової роботи	Скорочення персоналу	Проблеми: недостатньо задовільні умови праці Можливості: розділення або/та поєднання обов'язків
сучасне обладнання, достатня сировинна та реагентна база	Інвестування, кредитування	Відсутність фінансування, сировинної бази тощо	Проблеми: несвоєчасна закупівля засобів виробництва Можливості: Пошук інвесторів, нових імпортерів і ресурсів

Шляхи спонсорування	Отримання грантів, конкурсні проекти, інвестори	Банкрутство	Проблеми: Недостатнє фінансування Дефіцит споживчого ринку Можливості: Пошук інноваційного ринку збуту
---------------------	---	-------------	--

Аналіз пропозиції: визначення загальних рис конкуренції на ринку
табл. 6.9.

Таблиця 6. 9 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції монополістична	Обумовлено унікальністю продукту	Впровадження конкурентноздатного товару на ринку України
2. За рівнем конкурентної боротьби	Розвиток на національному рівні	Докладання належних зусиль
3. За галузевою ознакою: міжгалузева	Конкуренція з виробниками товарів-замінників в умовах одержання товару та впровадження в галузі для вирішення потреб клієнтів.	Вдосконалення конкурентних переваг
4. Конкуренція за видами	Продукт може замінити вже наявні з паралельним	Впровадження як композиційного матеріалу

товарів: товарно-видова	заміненням технологій для його перероблення	
5. За характером конкурентних переваг: нецінова	Надання вже існуючим товарам нових властивостей, підвищення їх якості, поява нового різноманіття товарів.	Унікальний продукт

Взявши за основу аналіз конкуренції, що було проведено у табл. 6.9 разом з характеристиками ідеї проекту в табл. 6.2, вимогами споживачів до товару в табл. 6.5 та факторів маркетингового середовища визначено та обґрунтовано перелік факторів конкурентоспроможності, що наведено в табл. 6.10.

Таблиця 6. 10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Відновлювальність сировини	Сировиною слугує постійно відновлювальна сировина
2.	Екологічність товару	Відходи недеривної рослинної сировини, не токсичні хімікати
3.	Фізико-механічні показники	Заміна дорогих компонентів у виробництві
4.	Вміст лігніну	Зменшення витрат на переробку

За визначеними факторами конкурентоспроможності табл. 6.10 проведено аналіз сильних та слабких сторін стартап-проекту табл. 6.11.

Таблиця 6. 11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Рейтинг товарів-конкурентів						
		-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Відновлюваність сировини							+
2	Екологічність товару						+	
3	Фізико-механічні показники						+	
4	Вміст лігніну					+		

Останім завершальним етапом ринкового аналізу можливостей є SWOT-аналіз у матриці аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities), який наведено у табл. 6.12.

SWOT-аналіз дає можливість визначити сильні і слабкі сторони, що мають на меті показати фактори, які потребують найбільших зусиль з боку підприємства. Метою SWOT - аналізу є зосередитись на тих ключових аспектах, які або є успішними, або, навпаки, несуть у собі загрозу провалу старань. Це дає змогу зосередитись на систематизації проблемних факторів, краще структурувати ресурси, моніторити стан бізнес-середовища та мати можливість конкурувати на ринку.

Таблиця 6. 12 – *SWOT-аналіз* стартап-проекту

<p>Сильні сторони:</p> <p>Іноваційні технології в Україні</p> <p>Широкі межі використання продукту</p> <p>Невеликий штат співробітників для організації</p> <p>Гнучке та лояльне керівництво</p> <p>Амбіційний колектив</p> <p>Швидковідновлювальні та нетоксичні матеріали.</p>	<p>Слабкі сторони:</p> <p>Недостатня кількість обладнання та персоналу</p> <p>Складнощі впровадження продукту на ринку</p> <p>Відсутність інвесторів</p>
<p>Можливості:</p> <p>Реалізувати стартап проекту з залученням коштів іноземних інвесторів.</p> <p>Нові шляхи імпорту сировини.</p> <p>Створення ще більш екологічного виробництва.</p> <p>Збільшення виробництва.</p>	<p>Загрози:</p> <p>Незацікавленість у фінансуванні з боку держави та інвесторів</p> <p>Повільна швидкість реалізації</p> <p>Зростання цін на реагенти.</p> <p>Зменшення висадження культури сировини.</p>

Виходячи зі SWOT-аналізу можна зробити висновок про те, що за рахунок сильних сторін проекту можливе його просування на ринок.

7 ЗАХОДИ ЩОДО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Протягом всього існування та життєдіяльності людство використовує природні ресурси і, тим самим, впливає на зміну стану навколишнього середовища. Тому важливо розробляти заходи щодо охорони навколишнього природного середовища, раціонально використовувати природні ресурси – саме це є шляхом до стійкого економічного та суспільного становлення України [60].

Екологічна політика України має бути націлена на заощадження шкідливого впливу на навколишнє середовище, захисту здоров'я та життя населення від негативного впливу, що зумовлений забрудненням довкілля.

Одержання наноцелюлози із стебел міскантусу відноситься до хімічної галузі. При одержанні целюлози із стебел міскантусу застосовується органосольвентний спосіб. Цей спосіб одержання є екологічно безпечним, так як данні хімікати не виділяють шкідливих речовин у повітря, а хімікати не є токсичними і майже повністю витрачаються в процесі варіння.

Основним компонентом одержання наноцелюлози із органосольвентної целюлози із міскантусу є сульфатна кислота, яка чинить шкідливий вплив на довкілля та організм людини. Сульфатна кислота (H_2SO_4) – це одна з найбільш їдких кислот і небезпечних реагентів, відомих людині, особливо в концентрованому вигляді. Хімічно чиста сульфатна кислота являє собою важку токсичну рідину маслянистої консистенції, що не має запаху і кольору. За температури 10,5 °C, сульфатна кислота перетворюється в застиглу склоподібну кристалічну масу, що поглинає вологу з навколишнього середовища. В промисловості та хімії сульфатна кислота є одним з основних хімічних сполук і займає лідируючі позиції за обсягом виробництва в тонах. Сульфатна кислота представляє підвищену небезпеку для людського організму. Її токсична дія настає не тільки при безпосередньому контакті з шкірою, але при вдиханні парів, коли відбувається виділення сірчистого газу [61].

Існує декілька способів знешкодження та утилізації сульфатної кислоти. Наприклад, регенерацією відходів з метою отримання товарної сульфатної кислоти або нейтралізація розчинів. За наявності в стічних водах її домішок нейтралізацію поєднують з вогневим методом. Метод нейтралізації застосовують за невеликих кількостях відходів і відсутності в них органічних домішок. Найпоширенішим методом є вогняний метод, який полягає тому, що під дією високих температур відбувається розщеплення сульфатної кислоти. Цей метод є доволі ефективним. Суть методу базується на випарюванні концентрованої кислоти до необхідної концентрації. Процес розщеплення проводиться за температури 950 - 1200 °C [62].

Відпрацьовану кислоту застосовують після очищення і концентрування у виробництві сульфатних мінеральних добрив. Основна маса відпрацьованої сульфатної кислоти і кислих гудронів піддається регенерації. В залежності від складу відпрацьованої кислоти застосовують різні методи регенерації: термічне розщеплення, екстрагування органічних домішок, адсорбцію, каталітичне окиснення пероксидом водню, коагулювання, випарювання тощо [62].

Також одним із основних процесів одержання наноцелюлози після гідролізу є ультразвукова обробка наноцелюлозних розчинів. Ультразвук – це пружні хвилі з частотою коливань від 20 кГц і до 1 ГГц, які не чутні людським вухом. Джерелами ультразвуку є всі види ультразвукового технологічного обладнання; ультразвукові прилади та апаратура промислового, медичного та побутового призначення, які генерують ультразвукові коливання в діапазоні від 18 кГц до 100 МГц і вище. Ультразвукові хвилі здатні викликати різні біологічні ефекти, характер яких визначається інтенсивністю ультразвукових коливань частотою, часовими параметрами коливань (постійний, імпульсний), тривалістю впливу, чутливістю тканин. Під час систематичного впливу інтенсивного низькочастотного ультразвуку, якщо його рівень перевищує гранично допустимий, у працівників можуть спостерігатися функціональні зміни центральної і периферичної нервової системи, серцево-судинної й

ендокринної систем, слухового і вестибулярного аналізаторів, гуморальні порушення. Дані про дії високочастотного ультразвуку на організм людини свідчать про поліморфних зміни майже у всіх тканинах, органах і системах [63].

Для захисту рук від несприятливого впливу контактного ультразвуку в твердих, рідких середовищах необхідно застосовувати рукавиці або рукавички (зовнішні гумові і внутрішні бавовняні). Для захисту працюючих від несприятливого впливу повітряного ультразвуку слід застосовувати протишуми [64].

Тому під час процесу одержання наноцелюлози потрібно дотримуватись належних заходів щодо утилізації сульфатної кислоти.

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний огляд основних властивостей наноцелюлози із різної рослинної сировини, способи одержання та сфери її використання.

2. Одержано целюлозу із стебел *Miscanthus x. giganteus* екологічно більш безпечним органосольвентним способом з використанням оцтової кислоти і пероксиду водню. Досліджено вплив параметрів процесу делігніфікації міскантусу сумішшю оцтової кислоти та пероксиду водню на показники якості отриманої целюлози.

3. Проаналізовано вплив тривалості лужної обробки органосольвентної целюлози із стебел міскантусу на показники волокнистого напівфабрикату.

4. Досліджено вплив умов гідролізу сульфатною кислотою на показники якості наноцелюлози. Встановлено, що збільшення тривалості процесу гідролізу призводить до покращення показників міцності наноцелюлозних плівок.

5. Досліджено вплив тривалості ультразвукової обробки на показники якості наноцелюлози із стебел міскантусу. Показано, що збільшення тривалості ультразвукової обробки позитивно впливає на збільшення щільності та прозорість одержаних наноцелюлозних плівок.

6. Визначено показники міцності зразків зразків мішкового паперу із сульфатної невибіленої целюлози та макулатури марки МС-4А з використанням поверхневої обробки суспензією наноцелюлози з міскантусу. Встановлено, що поверхнева обробка суспензією наноцелюлози з витратою від 1 до 3 г/м² підвищує фізико-механічні показники мішкового паперу.

7. Розроблено стартап-проект виробництва наноцелюлози із стебел міскантусу і проведено маркетинговий аналіз стартап проекту. Показана принципова можливість його ринкового впровадження та можливі напрями реалізації стартап-проекту виробництва наноцелюлози.

8. Запропоновано заходи щодо охорони навколишнього середовища під час виробництво наноцелюлози із стебел міскантусу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ioelovich M., Figovsky O., Green Nano-Protective Coating, Journal Scientific Israel- Technological Advantages, Vol.15, № 2, 2013
2. France K. J. De, Hoare T., Cranston E. D., Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose, Chemistry of Materials, 29(11), 2017, pp. 4609–4631.
3. Hoeng F., Denneulinacd A. and Bras J., Use of nanocellulose in printed electronics: a review. Nanoscale, 2016, 13131-13154.
4. Brosse N., Dufour A. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production Biofuels, Bioprod. Bioref. 2012. P.10
5. Ruiz H. A. Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification [Text] / H. A. Ruiz, D. S. Ruzene, D. P. Silva, F. F. M. da Silva, A. A. Vicente, J. A. Teixeira // Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, p. 629–641.
6. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. Current Opinion in Biotechnology, 39, 76–88.
7. Klemm G. D., Kramer F., Moritz S., Lindstro M. T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A., Reviews nanocelluloses: a new family of nature-based materials. Angew Chem Int Ed, 2011.
8. Thiemann S., Sachnov S. J., Pettersson F., Cellulose- based ionogels for paper electronics, Advanced Functional Materials, vol. 24, no. 5, 2014, pp. 625-634.
9. Применение наноцеллюлози. Нанотайга : веб-сайт. URL: <http://www.nanotaiga.ru/tekhnologiya.html>
10. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. Nanoscale Research Letters. 2017. № 12. P. 241
11. Ioelovich M. Peculiarities of cellulose nanoparticles. TAPPI. 2014. C. 45–52

12. Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. 2011, С. 205-211
13. Целлюлоза и ее производные: веб-сайт. URL: http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9611_047.pdf
14. Петров В. А., Гибадуллин М. Р., Аверьянова Н. В., Мезиков В. К. Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на её основе // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №14
15. Васильева Н. Г. Нанотехнологии в текстильной промышленности // Вестник Казанского технологического университета, no. 8, 2011, с. 358-360
16. A. Penttilä, J. Sievänen, K. Torvinen, K. Ojanperä, J. Ketoja Filler-nanocellulose substrate for printed electronics. Cellulose, Volume 20, 2013, Issue 3, pp. 1413–1424
17. S. Agatea, M. Joycea, L. Luciaab, L. Pal Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites. Carbohydrate Polymers, Volume 198, 2018, pp. 249-260.
18. Wang, Z., Carlsson, D. O., Tammela, P., Hua, K., Zhang, P., Nyholm, L., & Strømme, M. (2015). Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances. ACS Nano, 9(7), 7563–7571.
19. Ko, Y., Kwon, M., Bae, W. K., Lee, B., Lee, S. W., & Cho, J. (2017). Flexible supercapacitor electrodes based on real metal-like cellulose papers. Nature Communications, 8(1)
20. Istva'n Siro. Microfibrillted cellulose and new nanocomposite materials: review. 2010. N17. P. 459-494.
21. Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer. TAPPI. 2014. С 45–52.
22. Высокобойников И.В., Кондратюк В.А., Никольский С.Н., Константинова С.А., Коротков А.Н. Применение гидрогелей наноцеллюлозы при формировании бумаги и картона из различных видов волокнистого сырья.

Вестник Московского государственного университета леса. 2012. N 8 (91). С 110-116.

23. Кедровська А. М. Одержання наноцелюлози із волокон льону : магістерська дис. Київ, 2018. 113 с.

24. Барбаш В.А., Ященко О.В., Ковальчук В.А, Шнирук О.М. Композиційні матеріали на основі наноцелюлози. Композиційні матеріали: зб. матеріалів X Міжнародної наук.-тех. конф. Київ, 2017. С. 103

25. Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів: навч. посіб. для студентів ВНЗ, які навчаються за напрямом підготовки "Хімічна технологія". Київ: Каравела, 2018. 440 с.

26. Chen, J., Xu, J., Wang, K., Cao, X., & Sun, R. (2016). Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. Carbohydrate Polymers, 137, 685–692.

27. Oliveira, F. B. de, Bras, J., Pimenta, M. T. B., Curvelo, A. A. da S., & Belgacem, M. N. (2016). Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. Industrial Crops and Products, 93, 48–57.

28. Kuznetsov, Boris N.; Malyar, Yuriy N.; Kuznetsova, Svetlana A.; Grishechko, Lyudmila I. Isolation, Study and Application of Organosolv Lignins (Review) Journal of Siberian Federal University. Chemistry: 2016, Vol. 9, Issue 4, pp. 454-482

29. T. Wolfe, M. Mitchell, J. Brandenburg. Extrudable polymer composition and method of making molded articles utilizing the same. U.S. Patent Application No 15/152,087, 2016.

30. А. Вураско, А. Минакова, Б. Дрикер, В. Сиваков, А. Косачева. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья. Химия растительного сырья, № 2, 2010, с. 165-168.

31. Барбаш В. А., Микитюк Т. С., Меньків Р. В., Трембус І. В. Одержання волокнистих напівфабрикатів із стебел міскантуса. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013. №6. с.52-56

32. Hunter, R.W. Non-wood Fiber and belong. Prospects for non-wood paper production in Asia Pacific. APPITA. 2010. P. 56
33. Мискантус гигантский. Пропозиція : веб-сайт. URL: <https://propozitsiya.com/miskantus-gigantskiy-goryachee-predlozhenie>
34. Brosse N., Dufour A. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production Biofuels, Bioprod. Bioref. 2012. P.10
35. Гелетуха Г.Г. Перспективи вирощування та використання енергетичних культур в Україні. Аналітична записка БАУ. № 10. 2014. 33 с.
36. Van der Weijde, Alvim Kamei CL, Torres AF, Vermerris W, Dolstra O, Visser RG, Trindade LM. The potential of C4 grasses for cellulosic biofuel production. Frontiers in Plant Science, 2013, 107.
37. Cudjoe, E., Hunsen, M., Xue, Z., Way, A. E., Barrios, E., Olson, R. A., ... Rowan, S. J. Miscanthus Giganteus: A commercially viable sustainable source of cellulose nanocrystals. Carbohydrate Polymers, 2017, 155, 230–241.
38. M. Shauchuk, V. Bezborodov, Ya. Shishakou, M. Zilbergleit, S. Yakubovskiy Problems and achievements of plant material вестник полоцкого государственного университета. Серия b, промышленность. Прикладные науки. - 2017. - № 11. - с. 195-102
39. Иванов С. Н. Технология бумаги: 3-е издание. Москва, 2006. 696 с.
40. Пинчукова К. В., Глазкова Я. В., Кужугалдинова З. Перспективы использования модифицированного крахмала для улучшения эксплуатационных свойств бумаги и картона. Молодой ученый. 2016. №28. С. 163-166.
41. Mishurina O.A., Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Chernyshova E.P., Permyakov M.B., Krishan A.L. Chemical aspects of hydrophobization technology for secondary cellulose fibers at the obtaining of packaging papers and cardboards. International Journal of Applied Engineering Research. 2015. T. 10. №24. С. 448
42. Все о модифицированных крахмалах: веб-сайт. URL: [http://kmv.com.ua/vse %20o %20mod1.html](http://kmv.com.ua/vse-%20o-%20mod1.html), Муллина Э.Р., Мишурина О.А.,

- Чупрова Л.В., Ершова О.В. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов. *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 6. С. 250.
43. Gicquel E., Martin C., Yanez J.G., Bras J. Cellulose nanocrystals as new bio-based coating layer for improving fiber-based mechanical and barrier properties. *J Mater Sci*. 2016. P.14.
44. Примаков С.П., Антоненко Л.П., Барбаш В.А. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Технологія целюлози”. Київ: ЕКМО, 2003. 71 с.
45. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017. P. 241.
46. ГОСТ 2228-81 Бумага мешочная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3)
47. Бондарь А.Г. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха, И. А. Потяженко. – Киев: Высш. Шк, 1980. 263 с.
48. Рузинов Л. П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. Москва: Химия, 1980. 280 с.
49. R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak, and E. S. Zainudin, "Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre," *BioResources*, vol. 12, no. 4, pp. 8734-8754, 2017.
50. V. A. Barbash, O. V. Yaschenko, and O. M. Shniruk, “Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, no. 1, p. 241, 2017.
51. V. Barbash, O. Yashchenko, and A. Kedrovskaya, Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp, *Journal of Scientific Research and Reports*, vol. 16, no. 1, pp. 1-10, 2017.
52. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, and V. O. Opolsky, Effect of hydrolysis

conditions of organosolv pulp from kenaf fibers on the physicochemical properties of the obtained nanocellulose, *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 193-198, 2018.

53. V. A. Barbash, O. V. Yaschenko, S. V. Alushkin, A. S. Kondratyuk, O. Y. Posudievsky, and V. G. Koshechko, The effect of mechanochemical treatment of the cellulose on characteristics of nanocellulose films, *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, p. 410, 2016.

54. A. B. Fall, A. Burman, and L. Wagberg, Cellulosic nanofibrils from eucalyptus, acacia and pine fibers, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 29, no. 1, pp. 176-184, 2014.

55. R. Hashaiekh, H. Abushammala, Acid mediated networked cellulose: preparation and characterization, *Carbohydr Polym*, vol. 83, pp. 1088–1094, 2011

56. M. Roman, W. Winter, Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose, *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5 pp.1671–1677, 2004

57. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016, 28 с.

58. Роїк М.В., Гонтаренко С.М., Лашук С.О. Сучасний стан розвитку селекції та реєстрації представників роду *miscanthus* в Україні та світі, наукові праці інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків, випуск 21, 2019, с. 249-254

59. Ю. В. Федорук, В. С. Хахула, Л. А. Герасименко Ріст і розвиток рослин міскантусу гігантського залежно від фону живлення у правобережному лісостепу України, біоресурси і природокористування, Том 10, №1-2, 2018, с. 102-107

- [illegible]

ДОДАТОК А. КОПІЇ ПУБЛІКАЦІЇ

Збірник тез доповідей XV міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

УДК 676.166.6

ОТРИМАННЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З СТЕБЕЛ МІСКАНТУСУ

магістрантка Василюєва О. А., аспірантка Зелентук Т. В.,

м.н.с. Яценко О. В., доц. к.х.н. Барбаш В. А.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

В умовах обмежених ресурсів викопних джерел, які використовуються для одержання полімерних матеріалів, продовжуються пошуки природних щорічно поновлювальних ресурсів, продукти переробки яких не створюють екологічних проблем за рахунок відносно швидкого періоду їх біорозкладу. До таких природних ресурсів відноситься целюлозовмісна рослинна сировина – деревина хвойних і листяних порід а сільськогосподарські культури. До перспективних представником недревної рослинної сировини, придатної для отримання целюлози, відноситься міскантус (*Miscanthus*). Це швидкозростаюча багаторічна невибаглива рослина з високим вмістом целюлози 49,7 %, вмістом лігніну 27,7 % і зольністю 1,1% [1].

Для отримання целюлози з рослинної сировини у світовій практиці найбільше розповсюдження набули сульфатний і сульфітний методи, які залишаються екологічно шкідливими і потребують заміни на альтернативні способи делігніфікації. До останніх відносяться органосольвентні способи варіння целюлози, зокрема у пероксидних розчинах.

Тому в роботі досліджено процес одержання целюлози у розчині оцтової кислоти і пероксиду водню за співвідношення льодяної оцтової кислоти і 35 % розчину пероксиду водню 70 : 30, температури 95 – 97 °С, тривалістю від 30 до 180 хв. Для отримання целюлози стебла міскантусу подрібнювали до розмірів 5 – 10 мм та зберігали в екзикаторі для підтримання постійної вологості. Вплив тривалості варіння на показники целюлози наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Показники якості целюлози після органосольвентного варіння

Тривалість, хв	Вихід, %	Вміст залишкового лігніну, %	Вміст мінеральних речовин, %
30	54,3	0,5	1,08
60	50,3	0,37	1,03
90	48,0	0,25	0,90
120	46	0,17	0,91
180	45,2	0,15	0,83

Проведені дослідження показали високу ефективність видалення

лігніну з стебел міскантусу. При цьому видалення мінеральних речовин відбувається до 25 %.

Для додаткового видалення мінеральних речовин з целюлози проведено лужну обробку розчином гідроксиду натрію різної концентрації від 1 до 7 % тривалістю 60, 120 та 240 хв. У таблиці 2 наведено результати лужної обробки.

Таблиця 2. Показники якості целюлози після лужної обробки

ПОК целюлоза	Тривалість, хв	Вихід*, %	Вміст залишкового лігніну, %	Вміст мінеральних речовин, %
30	60	54,6	0,27	0,03
	120	53,0	0,11	0,02
	240	50,7	0,08	0,02
90	60	55,5	0,08	0,04
	120	54,7	0,04	0,05
	240	51,0	0,01	0,05

*- відносно целюлози після першої стадії варіння

Як видно із наведених результатів, лужна обробка сприяє одержанню із стебел міскантусу целюлози, яка придатна для хімічної переробки, зокрема для отримання наноцелюлози.

Перелік посилань:

1. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production /Brosse N., Dufour A., Meng X. et al.// Biofuels, Bioprod. Bioref. – 2012. – DOI:10.1002/bbb.1353



Research Article

Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*

Valerii A. Barbash, Olha V. Yashchenko, and Olesia A. Vasylieva

Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Prospect Peremohy, 37 Kyiv 03056, Ukraine

Correspondence should be addressed to Valerii A. Barbash; v.barbash@kpi.ua Received 30 August 2019; Accepted 28 October 2019; Published 12 November 2019 Academic Editor: Sessa Srinivasan

Copyright © 2019 Valerii A. Barbash et al. This is an open access article distributed under the [Creative Commons Attribution License](#), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Miscanthus x giganteus stalks were used to make organosolvent pulp and nanocellulose. The organosolvent miscanthus pulp (OMP) was obtained through thermal treatment in the mixture of glacial acetic acid and hydrogen peroxide at the first stage and the alkaline treatment at the second stage. Hydrolysis of the never-dried OMP was carried out by a solution of sulfuric acid with concentrations of 43% and 50% and followed by ultrasound treatment. Structural changes and the crystallinity index of OMP and nanocellulose were studied by SEM and FTIR methods. X-ray diffraction analysis confirmed an increase in the crystallinity of OMP and nanocellulose as a result of thermochemical treatment. We show that nanocellulose has a density of up to 1.6g/cm³, transparency up to 82%, and a crystallinity index of 76.5%. The AFM method showed that the particles of nanocellulose have a diameter in the range from 10 to 20 nm. A thermogravimetric analysis confirmed that nanocellulose films have a denser structure and lower mass loss in the temperature range of 320-440°C compared to OMP. The obtained nanocellulose films have high tensile strength up to 195 MPa. The nanocellulose obtained from OMP exhibits the improved properties for the preparation of new nanocomposite materials.

1. Introduction

Industrial developments, as well as changing consumption patterns associated with growing economies and prosperity, contribute to increasing demand for both renewable biological resources and nonrenewable stocks of minerals, metals, and fossil fuels. The limited reserves of mineral resources (oil, gas, and coal) determine the relevance of research in technologies for producing biodegradable materials from the renewable sources of raw materials [1]. Such renewable resources include raw plant materials, the products from the treatment of which have found wide use in various industries: chemical, pharmaceutical, paper, textile, electronic, and others [2, 3]. The main component of plant materials is cellulose, the most common biopolymer in nature. Cellulose is used for the production of nanocellulose and composite materials.

Nanocellulose is a new class of nanomaterials, which has unique properties, such as nanoscalability and biocompati-

bility and being a renewable and biodegradable material, that enable its use in many fields [4, 5]. Nanocellulose is used in optoelectronics, in the production of chemical current of sources and sorbents, for reinforcing and improving the thermal stability of polymeric and paper composites [6-8]. Nanocellulose has been incorporated into polymer matrices to produce reinforced composites of tenfold to hundredfold mechanical strength [9], as well as enhanced optical transparency [10]. These specific characteristics of nanocellulose reinforce mechanical properties of the polymer and improve the film's mechanical and/or barrier properties [11, 12].

Nanocellulose is obtained by acid hydrolysis and mechanical, oxidative, and enzymatic treatments of cellulose fibers [13-15]. The chemical method of hydrolysis of cellulose by acid solutions is the most common technique [16]. Usually, nanocellulose is obtained by acid hydrolysis of cellulosic materials from wood and nonwood plants. The main raw material used to produce cellulose on a worldwide scale is wood. The

continues to be a priority in countries where wood is scarce as a natural resource. Nonwood plants are a good candidate for an alternative source of such raw materials in the production of pulp.

In our previous works, we described the technology for obtaining nanocellulose from wheat straw [17], flax [18], and kenaf [19] and its properties. In the current work, we describe the conditions for obtaining nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*, which is widely cultivated in Europe and the United States. *Miscanthus giganteus* (*Miscanthus x giganteus*) is a fast-growing perennial herb that grows in the European climatic zone, quite unpretentious and inexpensive to grow, with a high content of cellulose up to 49.7% [20]. *Miscanthus* is quite resistant to diseases, has frost resistance, and has rapid growth. The yield of *Miscanthus* can reach 10-35 dry tons per hectare, and after a single planting, culture can be collected annually for 1520 years [21]. Compared to wood, which requires about 10-12 years to fully mature, *Miscanthus* requires a maximum of 3 years after planting to reach its peak dry biomass production which further showcases its potential as a viable source of raw materials. It is also one of the few plant species being dedicated to biomass cropping and is currently farmed in Europe and the United States primarily for use in electricity and heat generation (by combustion) as well as feedstock for biofuels. More recently, *Miscanthus* has been expanded into other markets such as advanced materials and biobased products [22]. We characterize the organosolvent pulp obtained from the *Miscanthus* using an environmentally safer method and the nanocellulose that can be obtained from it, and we also report on the properties of this nanocellulose.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Material and Chemicals. We used the second-year *Miscanthus* biomass as feedstock. The plant was grown in 2016-2017 in the grey-forest soil at the research field in Kyiv's vicinity. *Miscanthus* stalks were cleaned of leaves and nodes, crushed into particles of 5-7 mm in size and placed in a desiccator to maintain constant moisture and chemical composition. The chemical composition of *Miscanthus* was determined according to TAPPI standards [23], namely, T 222 for lignin, T 257 for substances extracted with hot water, T 212 for substances extracted with 1% solution of NaOH, T 204 for substances extracted with alcohol-benzene solution, and T 211 to determine ash content and cellulose by the Kurschner-Hoffer method. All chemicals, including ice acetic acid, 35% hydrogen peroxide, NaOH, and sulfuric acid, were produced in Ukraine and used without further purification.

2.2. Obtaining Pulp. Cooking of *Miscanthus* pulp was carried out in two stages. At the first stage, treatment of *Miscanthus x giganteus* in a mixture of glacial acetic acid and 35% hydrogen peroxide in a volume ratio of 70: 30% at the liquid to solid ratio 10:1, at a temperature of $95 \pm 2^\circ\text{C}$ for 30240 min, was carried out. The cooking regime was determined in previous studies [17-19].

At the second stage, the alkaline treatment of obtained organosolvent *Miscanthus* pulp (OMP) by solution of NaOH concentration of 7% for 15-240 min, at the liquid to solid ratio 12:1 at a temperature of $95 \pm 2^\circ\text{C}$, was carried out. The OMP after alkaline treatment was washed with hot distilled water to a neutral pH and was stored in sealed bags in a refrigerator for further research. The quality parameters of the obtained OMP samples we determined according to standard methods [23].

2.3. Obtaining Nanocellulose. Hydrolysis of the never-dried OMP was carried out by solution of sulfuric acid with concentrations of 43 and 50%, at the liquid to solid ratio 10:1, at temperatures of 40 and 60°C for 30-90 min, to obtain nanocellulose. The calculated amount of sulfate acid with the corresponding concentration was slowly added into the flask with the OMP suspension. Upon expiration of the reaction time, the hydrolysis was stopped by tenfold dilution with distilled water and cooling of the suspension to room temperature. The hydrolyzed nanocellulose was rinsed with distilled water three times by means of centrifugation at 4000 rev/min and subsequent dialysis until reaching neutral pH. Ultrasound treatment of nanocellulose with a concentration of 0.6% was performed using an ultrasound disintegrator UZDN-A (SELMi, Ukraine) with 22 kHz from 30 to 60 min. The nanocellulose suspension was placed in an ice bath to prevent overheating during treatment.

2.4. Methods of Analyses. The following instrumental methods of analysis of plant raw material, organosolvent *Miscanthus* pulp, and nanocellulose have been used. The decrease of the cellulose particle size and the increase of its dispersity were assessed by measuring the changes in the dimensions of the *Miscanthus* pulp. Scanning electron microscope (SEM) analysis was performed with a PEM- 106I (SELMi, Ukraine) microscope to observe the morphology of OMP and nanocellulose films.

Topographical characterization of nanocellulose samples was assessed by atomic force microscopy (AFM). The measurements were done with a Si cantilever, operating in the tapping mode on the device Solver Pro M (NT-MDT, Russia). Details of the measurements are described in article [17].

X-ray diffraction patterns of the different cellulose samples were obtained by an Ultima IV diffractometer (Rigaku, Japan). Crystallinity index (CI) was used to calculate relative amount of crystalline material in the cellulose by the Segal method [24]: $CI = (I_{200} - I_{am})/I_{200} \times 100\%$, where I_{200} is the intensity of (200) reflex about 23° and I_{am} is the intensity of amorphous scattering at 18.5° .

Electron absorption spectra of the nanocellulose films in UV, visible, and near-infrared regions were registered on a two-beam spectrophotometer 4802 (UNICO, USA) with a resolution of 1 nm.

The thermal degradation behavior of OMP, OMP after alkaline treatment, and nanocellulose samples was studied on a Q-1500D thermal analyzer (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey system, Hungary) from 25 to 600°C with a heating rate of 5°Cmin^{-1} . The weight of samples was within 0.25

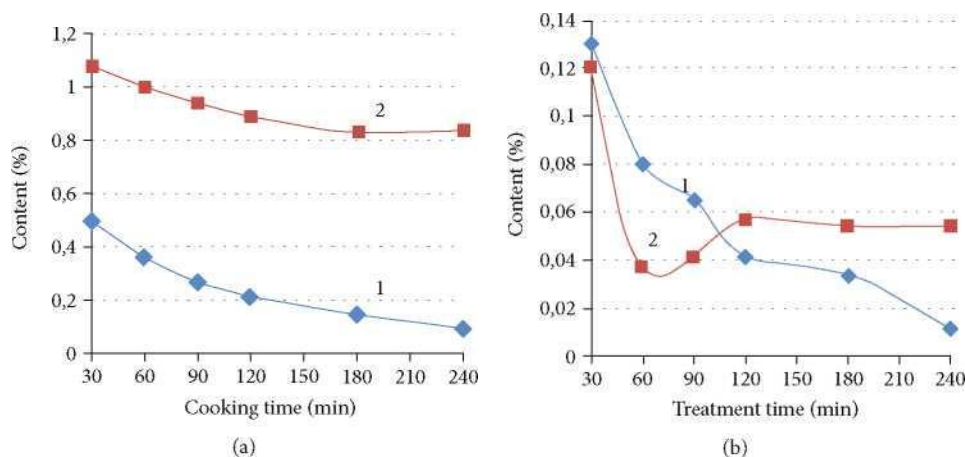


FIGURE 1: Properties of organosolvent miscanthus pulp after cooking (a) and alkaline treatment (b), % to a.d.r.m. 1: residual lignin; 2: ash content.

± 0.01 grams, reference substance—a corundum, crucible material—alund. Deviations of weight were registered and processed according to a program involving the use of computer technology.

Functional groups of OMP, OMP after alkaline treatment, and nanocellulose samples were analyzed using Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR Spectrometer “Tensor 37”) in the range of $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ with a resolution of 2 cm^{-1} .

The density of the nanocellulose films was determined in accordance with ISO 534:1988. Tensile strength of the nanocellulose films was measured at a controlled temperature of $23 \pm 1^\circ\text{C}$ and humidity of $50 \pm 2\%$ according to ISO 527-1 as described in [17].

3. Results and Discussion

3.1. Results of Cooking and Alkali Treatment. Miscanthus stalks had the following chemical composition: 49.7% of cellulose; 27.7% of lignin; 1.8% of resins, fats, and waxes; 61.9% of pentosans; and 1.1% of mineral substances relative to absolutely dry raw material (a.d.r.m.). As can be seen from the chemical composition data, the miscanthus stalks according to the content of the main components—cellulose and lignin—correspond to softwood but contain more mineral substances than softwood and hardwood. The analysis of the content of the main components of miscanthus a priori allows us to conclude that this raw material can be considered to produce both pulp suitable for paper and cardboard and pulp for chemical processing, in particular, for the production of nanocellulose.

An increase in the cooking time from 30 to 240 minutes naturally leads to a decrease in the yield of pulp from 54.3% to 45.7% to a.d.r.m. Figure 1 shows the dependence of the content of lignin (1) and mineral substances (2) on the processing time.

As shown in Figure 1(a), the mineral content in the organosolvent miscanthus pulp after 90 minutes of cooking does not significantly decrease and remains in the range of 0.840.95% to a.d.r.m. Therefore, after 90 minutes of cooking, cel

lulose was used for its subsequent alkaline treatment in order to reduce the content of minerals and lignin in it. Figure 1(b) shows the dependence of contents of lignin (1) and mineral substances (2) in the pulp after the alkaline treatment. As a result of experiments, it was found that increasing the duration of the alkaline treatment from 30 to 240 minutes reduces the pulp yield from 72.3% to 51.0% to a.d.r.m. Subsequent alkaline treatment does not contribute to the extraction of minerals, but rather, the polysaccharides dissolve, the yield of pulp decreases, and, therefore, the percentage of ash increases. Therefore, to prepare nanocellulose from organo- solvent pulp, we used 90-minute cooking and alkaline treatment for 60 minutes with a lignin content of 0.08% and mineral substances of 0.037% to a.d.r.m. Thus, carrying out peroxide cooking and alkaline treatment at low temperature ($96 \pm 1^\circ\text{C}$) allows obtaining of cellulose with a high degree of whiteness (up to 85%) and low emissions of harmful substances into the environment.

3.2. SEM Analysis. The morphology structure of the samples of the miscanthus and organosolvent miscanthus pulp before and after alkaline treatment is shown in Figure 2.

The main components are xylem cells and phloem, which perform the conductive, mechanical, and storage functions in the stalks of plants. These include cells of tracheids, vessels, libriform, and parenchymal cells (Figure 2(a)). The presence of such cells is typical for different representatives of nonwood plant materials. The walls of miscanthus stalks consist of a network of longitudinal oval capillaries that provide access to the cooking solution to the cells. As a result of cooking, the miscanthus is exposed to thermochemical effects and the stalks are folded into separate short and wide fragments (Figure 2(b)). According to the SEM, the bulk of the pulp from miscanthus is made up of thin, ribbon fibers of different widths and lengths and can be single and joined to several pieces. The photographs confirm that in the process of thermochemical processing of plant materials, the size of the fibers decreases, primarily their width due to the removal of noncellulose plant components from them. Moreover, as can be seen from Figure 2(c), the fiber after intensive alkaline

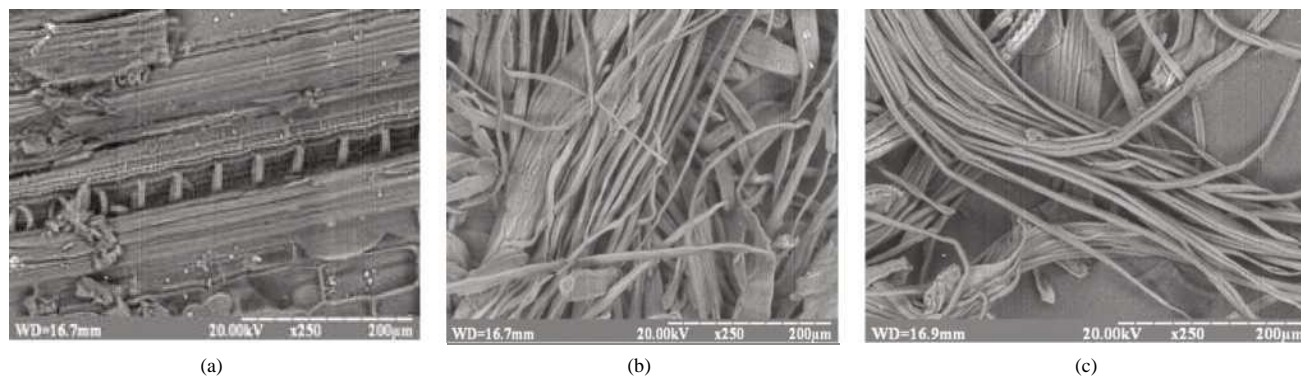


FIGURE 2: Scanning electron microscopy images of samples of the miscanthus stalks (a) and organosolvent miscanthus pulp before (b) and after alkaline treatment (c).

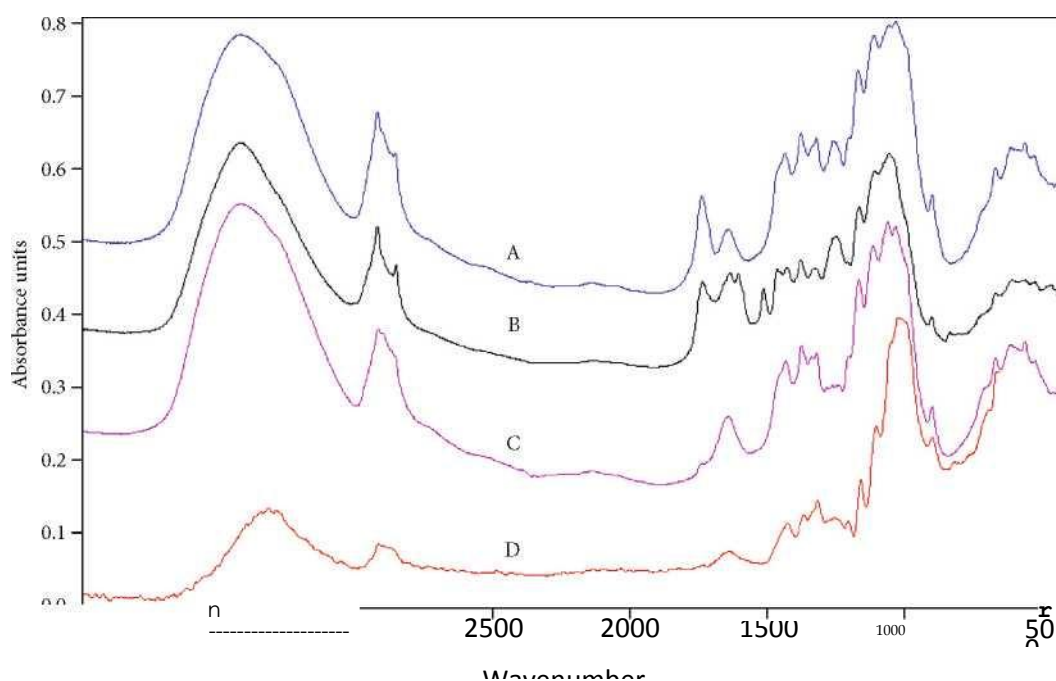


FIGURE 3: FTIR spectra of different samples: of miscanthus stalks (A), organosolvent miscanthus pulp before (B) and after alkaline treatment (C), and nanocellulose film (D).

treatment has a smooth surface, which indicates the relative chemical purity of the cellulose fibers.

3.3. FTIR Analysis. The extraction of noncellulosic components from organosolvent miscanthus pulp in the process of its thermochemical treatment was confirmed by infrared spectroscopy. Figure 3 shows the Fourier IR spectra of the miscanthus stalks, organosolvent miscanthus pulp before and after alkaline treatment, and the nanocellulose after hydrolysis.

All spectra are characterized by a wide bandwidth in the region of $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, which corresponds to stretching vibrations of hydroxyl groups included in intramolecular and intermolecular hydrogen bonds [24]. Spectra of miscanthus stalks and organosolvent miscanthus pulp before and after alkaline treatment have characteristic high-

frequency bands, indicating the formation of intermolecular bonds. The band of nanocellulose in this region is characterized by low intensity, which indicates the formation of strong intermolecular bonds between the hydroxyl groups of the macromolecules of nanocellulose. The bands in the area of $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ correspond to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the methylene groups of the cellulose. Bands of stretching vibrations of double bonds lie in the region of $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Vibration bands in the 1740 cm^{-1} region indicate the presence of a carbonyl group characteristic of hemicelluloses. As can be seen from Figure 3, C, organosolvent cooking and subsequent alkaline treatment removes hemicelluloses from the cellulose composition. A decrease in the intensity of vibrations in the region of 1600 cm^{-1} , which is characteristic of aromatic compounds—residual lignin, indicates an almost complete

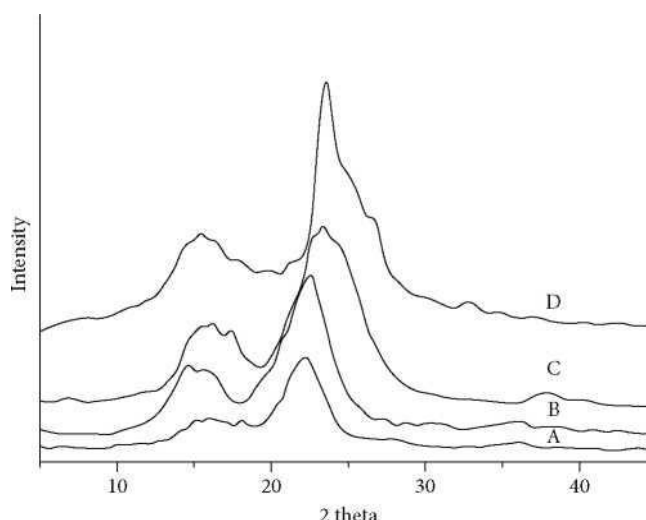


FIGURE 4: X-ray diffraction patterns of different cellulose samples: (A) miscanthus stalks, (B) organosolvent pulp, (C) OMP after alkaline treatment, and (D) nanocellulose after hydrolysis and sonication.

removal of lignin from plant materials and cellulose during their thermochemical treatments. The bands in the region of 1370 and 1430 cm^{-1} are due to the deformation vibrations of the CH_2 groups, the band at 1160 cm^{-1} is due to the asymmetric vibrations of the C-O bonds, while the band at 1060 cm^{-1} corresponds to the vibrations of the C-O-C bridge of the glucopyranose ring of cellulose [25]. The increase of the intensity of the bands in the region of 1050, 1400, and 3400 cm^{-1} demonstrates the efficiency of the removal of lignin and noncellulose components from the plant feedstock in the investigated sequence of thermochemical treatments.

3.4. XRD Analysis. The change in the ratio of amorphous and crystalline parts of OMP during its thermochemical and physical treatment was investigated by the XRD method. The analysis of X-ray diffraction patterns of miscanthus stalks (Figure 4, A), organosolvent miscanthus pulp (Figure 4, B), OMP after alkaline treatment (Figure 4, C), and nanocellulose after hydrolysis and sonication (Figure 4, D) was carried out.

The crystallinity index of miscanthus stalks was 65.8%; organosolvent pulp, 72.3%; OMP after alkaline treatment, 71.9%; and nanocellulose after hydrolysis and sonication, 76.7%. Thus, the results of X-ray diffraction analysis indicate an increase in the sample crystallinity in the process of their thermochemical and physical processing. This dependence is observed for cellulose from other representatives of nonwood and woody plant raw materials [17-19, 26, 27].

3.5. Results of Hydrolysis. We show the dependencies of the density, tensile strength, and transparency of nanocellulose films on the main technological parameters of the process for obtaining nanocellulose from organosolvent miscanthus pulp (Table 1). As can be seen from the data in Table 1, the hydrolysis of cellulose by solutions of sulfuric acid of different concentrations yields nanocellulose films of different quality. An increase in the quality of nanocellulose films

improves with increasing sulfuric acid concentration, temperature, and duration of hydrolysis. An increase in the duration of ultrasonic treatment of suspension of nanocellulose obtained within one time of hydrolysis from 30 to 60 minutes increases the strength and transparency of nanocellulosic films. The highest values of quality indicators are the samples obtained at the maximum values of the studied technological parameters. The values of transparency of the films prepared in this study are higher than the transparency of the cellulose nanofiber films obtained from bleached kraft eucalyptus, acacia, and pine pulps reported previously (40-65%) [28].

The properties of obtained nanocellulose from OMP exhibit great potential in its application for the preparation of new nanocomposite materials, for example, for production in optoelectronic devices, as a reinforcing additive in the production of paper, cardboard, cement, etc.

Nanocellulose after hydrolysis and ultrasound treatment of OMP had homogeneous and stable nanocellulose suspension. The nature of stabilization of the colloidal suspension is explained by the presence of charged groups on the surface of the nanocellulose, which are formed by the interaction of cellulose with sulfuric acid due to the esterification reaction. The stability of nanocellulose suspensions is supported by images immediately after the preparation and after a prolonged storage time. There was no sedimentation of nanocellulose particles when stored at room temperature for an extended period of time (after 5 months of storage). Such stabilization of the nanocellulose suspension leads to the formation of films with a transparency of more than 80% in the visible spectral range, which is confirmed by the data of the article [29] and characteristic of nanocellulose from other plant raw materials [27].

3.6. AFM Analyses. Topographical characterization of organosolvent miscanthus nanocellulose by AFM and its 3D projection with definition of sample height is shown in Figure 5.

TABLE 1: Dependencies of the parameters of nanocellulose films on the main technological parameters of the process of obtaining nanocellulose from organosolvent miscanthus pulp.

Concentration H ₂ SO ₄ (%)	Duration of hydrolysis (min)	Duration of ultrasonic treatment (min)	Density (g/cm ³)	Quality of received films Tensile strength (MPa)	Transparency (%)
Temperature 40°C					
43/50	30	30	0.87/1.00	56.0/44.2	25.8/57.0
		45	1.04/1.08	58.3/54.1	40.6/64.2
		60	1.05/1.12	80.0/66.7	41.8/67.0
	60	30	1.04/1.12	54.5/50.0	30.3/51.1
		45	1.08/1.15	59.3/66.1	43.3/67.0
		60	1.16/1.22	77.7/83.3	52.7/69.7
		30	1.09/1.15	70.7/77.5	42.7/59.9
	90	45	1.11/1.18	83.3/105.0	54.5/64.3
		60	1.18/1.23	124.0/127.0	55.6/69.3
Temperature 60°C					
43/50	30	30	1.12/1.1	43.3/66.7	44.3/65.7
		45	1.22/1.23	57.5/70.7	52.0/75.6
		60	1.26/1.28	60.4/75.0	70.7/76.3
	60	30	1.15/1.33	55.5/78.0	68.6/68.7
		45	1.23/1.37	60.0/80.6	65.3/70.9
		60	1.32/1.42	62.0/88.0	74.4/80.8
		30	1.04/1.45	44.4/115.0	38.5/75.7
	90	45	1.18/1.55	40.0/123.0	68.2/78.0
		60	1.25/1.60	41.0/195.0	72.3/82.6

10 to 20 nm and possibly much less, since the image is obtained from fibers of nanocellulose located not in one layer. Therefore, we propose that the nanocellulose forms a film on the surface of the silicon substrate due to bonds between the molecules.

3.7. TGA and DTA Analyses. We also investigated the change in the thermal stability of samples of OMP, OMP after alkaline treatment, and nanocellulose films by the thermogravimetric analysis. Figure 6 shows the change of the thermal stability of OMP samples after cooking in peracetic acid (curve 1), of OMP after the alkaline treatment (curve 2), and of nanocellulose films after hydrolysis with 50% sulfuric acid and ultrasound treatment (curve 3).

As is shown in Figure 6, thermogravimetric curves of the studied samples have their own characteristics. So, in the temperature range from 50 to 90°C, the maximum weight loss (up to 12%) is observed for OMP, which is due to the evaporation of residual moisture from its fibers. When heating nanocellulose films to 240°C, and samples of OMP and OMP after alkaline treatment to 260°C, a slight (up to 3%) loss in mass is observed. In the process of further heating of the OMP and OMP samples after alkaline treatment to 340°C, up to 70% of their bulk is lost. Samples have a final degradation temperature of about 440°C for OMP and 500°C for OMP after alkaline treatment. For nanocellulose films, a smooth mass loss is observed in the temperature range 240–500°C, and the final decomposition is observed at a temperature of 540°C. It can be explained by the fact that during the

chemical treatment and ultrasonic homogenization, a dense structure between pulp molecules is formed. The degradation behavior of the cellulose that underwent sulfuric acid hydrolysis was different from that of the initial cellulose and showed higher degradation temperature. The higher degradation temperature of the nanocellulose was due to the formation of a dense crystalline structure of the cellulose. These end chains started to decompose at the lower temperatures, as have been previously shown [30]. Our data also support previous findings that the sulfate groups, introduced during hydrolysis, can work as a flame retardant in such a way that they cause an increase in the char fraction [31].

4. Conclusions

Based on our work, *Miscanthus x giganteus* is a promising plant raw material for the production of organosolvent pulp, suitable for chemical processing, in particular, for the production of nanocellulose. Carrying out peroxide cooking and alkaline treatment at low temperature $96 \pm 1^\circ\text{C}$ allows obtaining organosolvent miscanthus pulp (OMP) with a high degree of whiteness up to 85% and low emissions of harmful substances into the environment. As a result of hydrolysis of never-dried cellulose with a solution of sulfuric acid with concentrations of 43 and 50% followed by ultrasonic treatment, nanocellulose was obtained. The structural changes and crystallinity degree of OMP and nanocellulose were studied by SEM and FTIR techniques. XRD analysis confirmed the increase of the degree of crystallinity of the

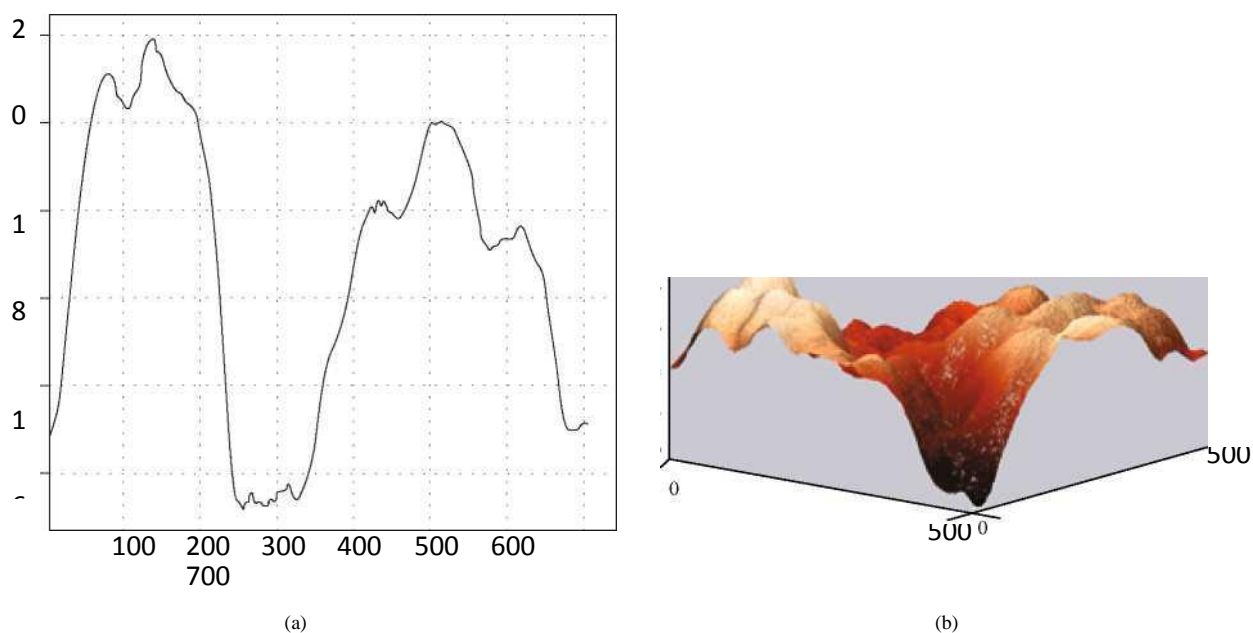


FIGURE 5: (a) The AFM images of the lateral size of the nanocellulose surface; (b) 3D projection with definition of sample height tapping mode.

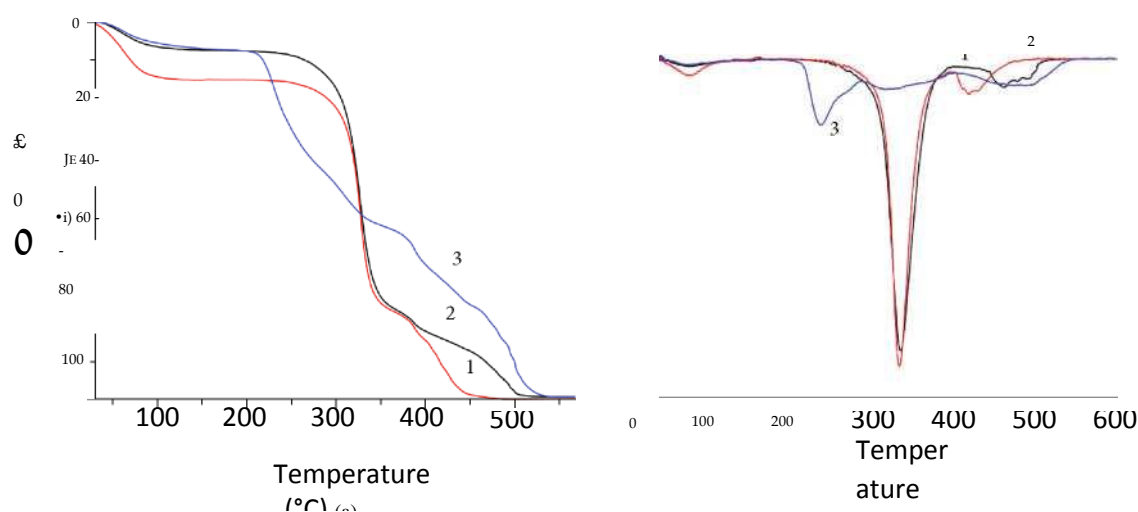


FIGURE 6: Gravimetric (a) and differential (b) curves of thermal analysis: (1) OMP, (2) OMP after alkaline treatment, and (3) nanocellulose film.

OMP and nanocellulose as a result of thermochemical treatment. We report that nanocellulose has a density up to 1.6g/cm^3 , transparency up to 82%, and crystallinity up to 76.5%. We observed using AFM microscopy that nanocellulose has a particle diameter in the range of 10 to 20 nm. Thermogravimetric analysis confirmed that nanocellulose films have a more dense structure and smaller mass loss in the temperature range of 320–440°C compared with OMP. Samples have a final degradation temperature of about 440°C for OMP and 500°C for OMP after alkaline treatment, but for nanocellulose films, the final decomposition is observed at a temperature of 540°C. The obtained nanocellulose films had high tensile strength up to 195 MPa. The properties of obtained nanocellulose from OMP exhibit great potential in

its application for the preparation of new nanocomposite materials and can serve reinforcing additive in paper, cardboard, cement, etc.

Data Availability

The XRD, FTIR, and TGA data used to confirm the results of this study are included in additional information files that are attached.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine.

References

- [1] R. Mulhaupt, "Green polymer chemistry and bio-based plastics: dreams and reality," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 214, no. 2, pp. 159-174, 2013.
- [2] H. P. S. A. Khalil, A. H. Bhat, and A. F. I. Yusra, "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 2, pp. 963-979, 2012.
- [3] Y. H. Jung, T.-H. Chang, H. Zhang et al., "High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, 2015.
- [4] B. Deepa, E. Abraham, N. Cordeiro et al., "Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study," *Cellulose*, vol. 22, no. 2, pp. 1075-1090, 2015.
- [5] K. Uetani, T. Okada, and H. T. Oyama, "Thermally conductive and optically transparent flexible films with surface-exposed nanocellulose skeletons," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 41, pp. 9697-9703, 2016.
- [6] C. Wang, H. Huang, M. Jia, S. Jin, W. Zhao, and R. Cha, "Formulation and evaluation of nanocrystalline cellulose as a potential disintegrant," *Carbohydrate Polymers*, vol. 130, pp. 275-279, 2015.
- [7] S. Thiemann, S. J. Sachnov, F. Pettersson et al., "Cellulose- based ionogels for paper electronics," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 625-634, 2014.
- [8] A. M. Adel, A. A. El-Gendy, M. A. Diab, R. E. Abou-Zeid, W. K. El-Zawawy, and A. Dufresne, "Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: papermaking application," *Industrial Crops and Products*, vol. 93, pp. 161-174, 2016.
- [9] J. Luo, H. Chang, A. A. Bakhtyari Davijani et al., "Influence of high loading of cellulose nanocrystals in polyacrylonitrile composite films," *Cellulose*, vol. 24, no. 4, pp. 1745-1758, 2017.
- [10] Y. Su, Y. Zhao, H. Zhang, X. Feng, L. Shi, and J. Fang, "Polydopamine functionalized transparent conductive cellulose nanopaper with long-term durability," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 3, pp. 573-581, 2017.
- [11] K.-Y. Lee, Y. Aitomaki, L. A. Berglund, K. Oksman, and A. Bismarck, "On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 15-27, 2014.
- [12] G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, "Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites," *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 2, pp. 425-432, 2009.
- [13] I. A. Sacui, R. C. Nieuwendaal, D. J. Burnett et al., "Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6127-6138, 2014.
- [14] D. Y. Liu, G. X. Sui, and D. Bhattacharyya, "Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films," *Composites Science and Technology*, vol. 99, pp. 31-36, 2014.
- [15] T. S. Anirudhan, J. R. Deepa, and Binusreejayan, "Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles," *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, pp. 390-400, 2015.
- [16] J. Cruz and R. Figueiro, "Surface modification of natural fibers: a review," *Procedia Engineering*, vol. 155, pp. 285-288, 2016.
- [17] V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, and O. M. Shniruk, "Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp," *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, no. 1, p. 241, 2017.
- [18] V. Barbash, O. Yashchenko, and A. Kedrovska, "Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp," *Journal of Scientific Research and Reports*, vol. 16, no. 1, pp. 1-10, 2017.
- [19] V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, and V. O. Opolsky, "Effect of hydrolysis conditions of organosolv pulp from kenaf fibers on the physicochemical properties of the obtained nanocellulose," *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 193-198, 2018.
- [20] A. Plazek, F. Dubert, P. Kopec et al., "In vitro-propagated *Miscanthus x giganteus* plants can be a source of diversity in terms of their chemical composition," *Biomass and Bioenergy*, vol. 75, pp. 142-149, 2015.
- [21] N. Brosse, A. Dufour, X. Meng, Q. Sun, and A. Ragauskas, "Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production," *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, vol. 6, no. 5, pp. 580-598, 2012.
- [22] E. Cudjoe, M. Hunsen, Z. Xue et al., "Miscanthus giganteus: a commercially viable sustainable source of cellulose nanocrystals," *Carbohydrate Polymers*, vol. 155, pp. 230-241, 2017.
- [23] TAPPI, *Test Methods*, Georgia, Tappi Press, Atlanta, 2004.
- [24] M. Poletto, H. O. Junior, and A. Zattera, "Native cellulose: structure, characterization and thermal properties," *Materials*, vol. 7, no. 9, pp. 6105-6119, 2014.
- [25] 49
- [26] G. B. Paschoal, C. M. O. Muller, G. M. Carvalho, C. A. Tischer, and S. Mali, "Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls," *Quimica Nova*, vol. 38, no. 4, pp. 478-482, 2015.
- [27] V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, S. V. Alushkin, A. S. Kondratyuk, O. Y. Posudievsky, and V. G. Koshechko, "The effect of mechanochemical treatment of the cellulose on characteristics of nanocellulose films," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, p. 410, 2016.
- [28] A. B. Fall, A. Burman, and L. Wagberg, "Cellulosic nanofibrils from eucalyptus, acacia and pine fibers," *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 29, no. 1, pp. 176-184, 2014.
- [29] A. B. Reising, R. J. Moon, and J. P. Youngblood, "Effect of particle alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films," *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, vol. 2, no. 6, pp. 32-41, 2012.
- [30] R. Hashaikeh and H. Abushammala, "Acid mediated networked cellulose: preparation and characterization," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 3, pp. 1088-1094, 2011.
- [31] M. Roman and W. Winter, "Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 1671-1677, 2004.

ДОДАТОК Б. ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗНАЧЕНЬ

Таблиця Б.1

Величина, що вимірюється	Одиниці Вимірювання	Похибка		
		середньо-квадратича, S	результатів вимірювання, $\pm \Delta X$	відносна E_x , %
Вихід після варіння ПОК	% від маси абс. сух. сировини	1,23	1,23	2,37
Вихід після лужної обробки	% від маси абс. сух. сировини	0,68	1,25	2,29
Щільність наноцелюлозних плівок	г/см ³	0,0047	0,009	0,63
Опір роздиранню	Мн	7,45	7,46	0,62
Опір продавлюванню	кПа	4,99	5,74	0,63